

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-066727

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

---

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/76

---

(21)Application number : 11-241441

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 27.08.1999

(72)Inventor : SAKATA HIDEAKI

---

(54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND PROCESSING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-developable photosensitive material which does not cause fogging and unevenness in development, even when a contrast enhancing technique is adopted and gives high contrast images, even if rapid development is carried out by using a larger amount of an organic acid than that of the silver salt of an organic acid by a specified value.

SOLUTION: This heat-developable photosensitive material contains a silver salt of an organic acid, an organic acid, photosensitive silver halide, a reducing agent and a contrast enhancing agent. The silver salt is a reducible silver source and is preferably a silver salt of an organic acid or a hetero-organic acid containing a reducible silver ion source, in particular the silver salt of a long chain (10-30C, preferably 15-25C) aliphatic carboxylic acid. The amount of the organic acid is larger than that of the silver salt by 30-200 mol%. Water occupies 50% or higher of a principal solvent used in the dispersion of silver salt grains. The photosensitive material has a photosensitive layer on one face of the substrate and preferably has a backing layer, containing a dye having its absorption maximum at 600-850 nm dispersed in the solid state on the other face.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-66727

(P2001-66727A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|--------------|
| G 0 3 C 1/498             |       | G 0 3 C 1/498 | 2 H 1 2 3    |
|                           | 5 0 1 |               | 5 0 1        |
| 1/76                      | 3 5 1 | 1/76          | 3 5 1        |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 81 頁)

(21) 出願番号 特願平11-241441

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 坂田 英昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 AB30

BA00 BA48 BA64 BB00 BB11

BB20 BB31 BC00 BC11 BC12

CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感材及びその処理方法

(57) 【要約】

【課題】 硬調化技術を採用してもカブリや現像ムラが発生せず、迅速現像処理しても硬調な画像が得られる熱現像感光材料を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に有機酸銀、有機酸、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び硬調化剤を有する熱現像感光材料において、該有機酸の含有量が該有機酸銀のそれに対し30mol%~200mol%多いことを特徴とする熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に有機酸銀、有機酸、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び硬調化剤を有する熱現像感光材料において、該有機酸の含有量が該有機酸銀のそれに対し 30mol%～200mol%多いことを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 支持体上に有機酸銀、有機酸、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び硬調化剤を有する熱現像感光材料において、該有機酸の含有量が該有機酸銀のそれに対し 30mol%～200mol%多く、かつ該有機酸銀結晶の分散物を調製する際の主溶媒が水であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 3】 感光層を設けた支持体の反対側にバックキ層を設け、かつ該バックキ層中に 600nm～850nm に吸収極大をもつ染料を固体分散して添加したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 に記載の熱現像感光材料を 100℃～130℃で 5 秒～50 秒処理することを特徴とする処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料（以下、熱現像感材とも言う。）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば、米国特許第 3,152,904 号、同 3,487,075 号及び D. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第 48 頁, 1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料が知られている。

【0003】これらの熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源（有機銀塩）、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。該熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃～140℃）に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤と

の間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0004】また、印刷製版用としては硬調な画像を得られる感光材料が必要であり、その硬調化技術として米国特許第 5,545,505 号や同 5,464,738 号に記載されているような硬調化剤を使用することが知られているが、これらの硬調化技術を採用すると、熱現像でカブリや現像ムラが発生してしまうことが有る。

【0005】また、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーの処理速度に対応して迅速現像処理をすると硬調化が損なわれる問題が有る。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、硬調化技術を採用してもカブリや現像ムラが発生せず、迅速現像処理しても硬調な画像が得られる熱現像感光材料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。すなわち、1. 支持体上に有機酸銀、有機酸、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び硬調化剤を有する熱現像感光材料において、該有機酸の含有量が該有機酸銀のそれに対し 30mol%～200mol%多いことを特徴とする熱現像感光材料。

【0008】2. 支持体上に有機酸銀、有機酸、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び硬調化剤を有する熱現像感光材料において、該有機酸の含有量が該有機酸銀のそれに対し 30mol%～200mol%多く、かつ該有機酸銀結晶の分散物を調製する際の主溶媒が水であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0009】3. 感光層を設けた支持体の反対側にバックキ層を設け、かつ該バックキ層中に 600nm～850nm に吸収極大をもつ染料を固体分散して添加したことを特徴とする前記 1 項又は 2 項に記載の熱現像感光材料。

【0010】4. 前記 1 項乃至 3 項に記載の熱現像感光材料を 100℃～130℃で 5 秒～50 秒処理することを特徴とする処理方法。

【0011】以下に、本発明について詳述する。

【0012】本発明の熱現像感材は、有機酸銀、有機酸、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び硬調化剤を含んでいる。

【0013】本発明において有機酸銀は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10～30、好ましくは

15～25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸が好ましい。好適な有機酸銀の例としてはResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、例えば、没食子酸銀、シュウ酸銀、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀及び樟脳酸銀等を挙げることができる。特に好ましい銀源は、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀およびステアリン酸銀である。

【0014】有機酸銀化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機酸銀の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0015】本発明に係る有機酸は、カルボキシル基を有する有機酸が好ましく、これらの例は、脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸を含むがこれらに限定されることはない。有機酸の好ましい例としては、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カブロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リノール酸、酪酸及び樟脳酸等を挙げることができる。

【0016】本発明に係る有機酸銀に対し有機酸を過剰に存在させるには、有機酸アルカリ金属塩ソープの調製時や有機酸銀とハロゲン化銀とのプレフォーム乳剤の調整時にアルカリ金属塩溶液や硝酸銀溶液の使用量を調整したり、あるいは別途調製した有機酸を塗布乾燥までの任意の段階で添加することにより達成することができる。該有機酸の過剰量としては、有機酸が有機酸銀に対し30mol%～200mol%多く含まれることを特徴としており、より好ましくは50mol%～100mol%多いことである。

【0017】また、有機酸銀結晶の分散時に用いる主溶媒の50%以上が水であることが特徴であり、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。残りの溶媒は、水混和性の有機溶媒から選択することができる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。

【0018】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光セン

サーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1μm以下、より好ましくは0.01μm～0.1μm、特に0.02μm～0.08μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0019】単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)×100

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1μm以下でかつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。

【0020】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数[100]面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0021】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径rμmとして垂直方向の厚みをhμmとした場合のアスペクト比=r/hが3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また、粒径は0.1μm以下であることが好ましく、さらに0.01μm～0.08μmが好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、第5,314,798号、第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0022】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikan et al著Making and Coating

10

20

30

40

50

Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0023】本発明に用いられるハロゲン化銀には、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0024】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0025】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0026】本発明においては、感光材料の失透を防ぐためハロゲン化銀及び有機酸銀の総量は、銀量に換算して1m<sup>2</sup>当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の間である。

【0027】また本発明の熱現像感光材料は、現像温度100℃~130℃で5秒~50秒間、より好ましくは115℃~130℃で5秒~40秒といった迅速処理をすることにより、その効果を遺憾なく発揮して現像ムラのない硬調な画像を得ることができる。

【0028】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させる。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物(例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン)；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類(reductones)エステル(例えば、ピペリジ\*

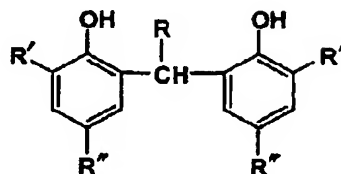
\*ノヘキソースリダクトンモノアセテート)；N-ヒドロキシ尿素誘導体(例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素)；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類(例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン)；ホスファアミドフェノール類；ホスファアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノ、t-ブチル-ヒドロキノ、イソプロピルヒドロキノ及び(2,5-ジヒドロキシーフェニル)メチルスルホン)；スルフヒドロキサム酸類(例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸)；スルホンアミドアニリン類(例えば、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン)；2-テトラゾリルチオヒドロキノ類(例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノ)；テトラヒドロキノキサリン類(例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン)；アミドオキシン類；アジン類(例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ)；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/又はヒドラジン；ヒドロキサン酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ；α-シアノフェニル酢酸誘導体；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類(例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン)；ビスフェノール類(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(6-ヒドロキシ-m-トリ)メシトール(mesitol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,5-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤は、ヒンダードフェノール類である。

【0029】ヒンダードフェノール類としては下記一般式(A)で表される化合物が挙げられる。

【0030】

【化1】

### 一般式(A)



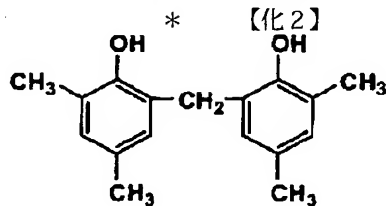
【0031】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、2, 4, 4-トリメチルペンチル）を表し、R' 及びR'' は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、t-ブチル）を表す。

\* 【0032】一般式（A）で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

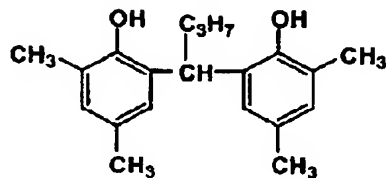
【0033】

【化2】

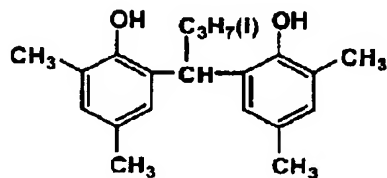
A-1



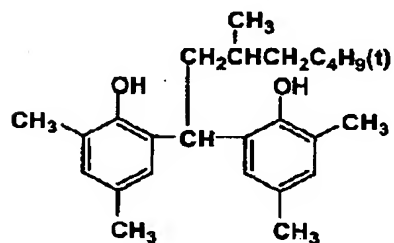
A-2



A-3



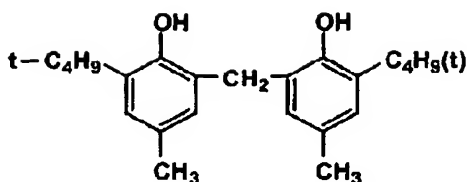
A-4



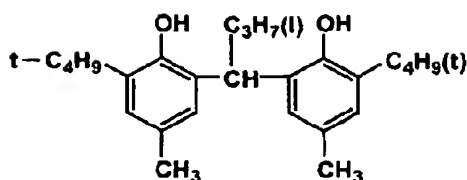
【0034】

【化3】

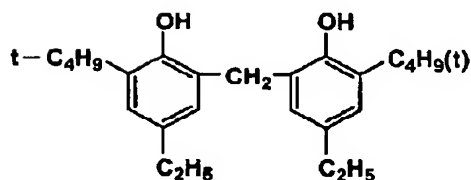
A-5



A-6



A-7



【0035】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

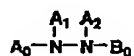
【0036】本発明の熱現像感光材料は硬調化剤を含有し、硬調化剤としては下記一般式〔H〕で表されるヒドラジン誘導体及び後述の下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物、下記一般式〔Na〕で表されるアミノ化合物、下記一般式(A-1)～(A-5)で表される化合物及び下記一般式(G)で表されるビニル化合物が好ましい。

【0037】ヒドラジン誘導体としては、下記一般式〔H〕で表される化合物が好ましい。

【0038】

【化4】

一般式〔H〕



【0039】式中、 $A_0$ はそれぞれ置換基を有してもよ

い脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G_0-D_0$ 基を、 $B_0$ はプロッキング基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、 $G_0$ は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表し、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基を表す。

【0040】一般式〔H〕において、 $A_0$ で表される脂肪族基は好ましくは炭素数 $1 \sim 30$ のものであり、特に炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、 $t$ -ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、

これらは更に適当な置換基（例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0041】一般式〔H〕において、 $A_0$ で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 $A_0$ で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられ、 $A_0$ で表される $-G_0-D_0$ 基において、 $G_0$ は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表す。 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい $D_0$ としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。 $A_0$ の芳香族基、複素環基及び $-G_0-D_0$ 基は置換基を有していてもよい。

【0042】 $A_0$ として特に好ましいものはアリール基及び $-G_0-D_0$ 基である。

【0043】また、一般式〔H〕において、 $A_0$ は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラス

ト基としては写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0044】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基、或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

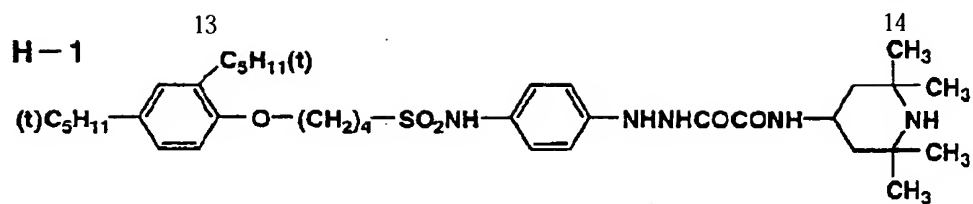
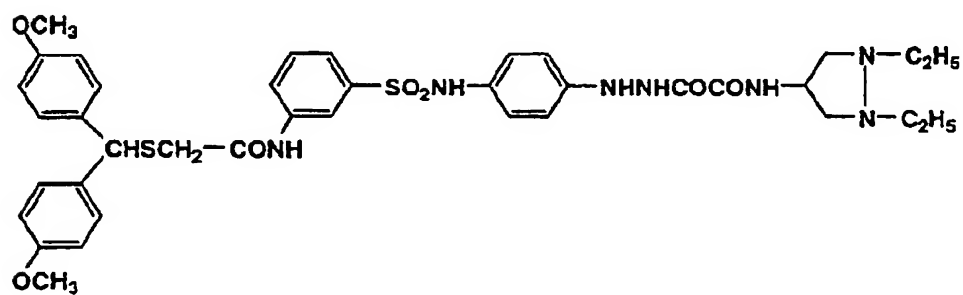
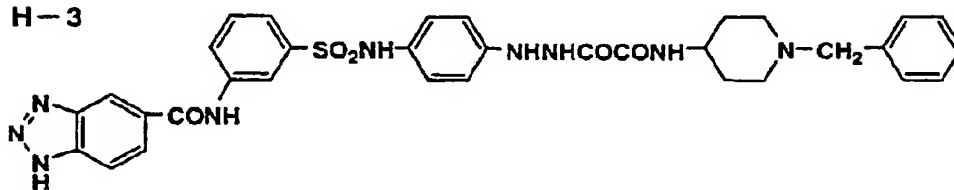
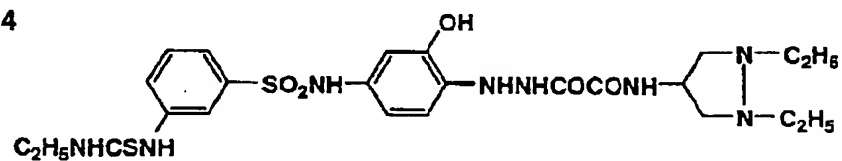
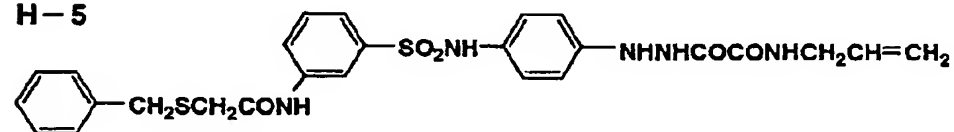
【0045】一般式〔H〕において、 $B_0$ はブロッキング基を表し、好ましくは $-G_0-D_0$ 基であり、 $G_0$ は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表す。好ましい $G_0$ としては $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基が挙げられ、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい $D_0$ としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。 $A_1$ 、 $A_2$ はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、又はオキザリル基（エトキザリル基等）を表す。

【0046】次に一般式〔H〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

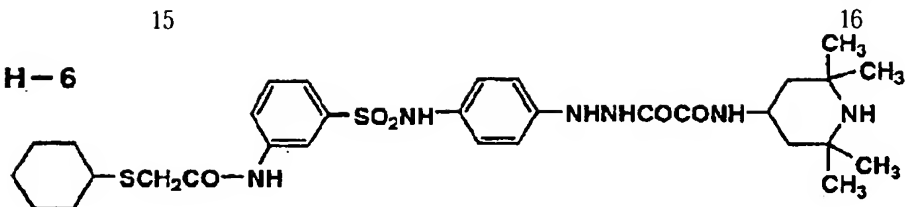
【化5】



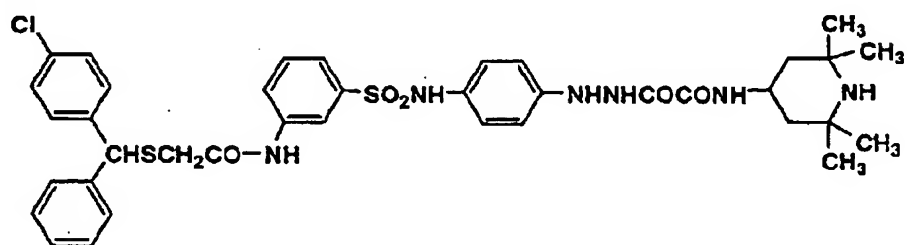
**H-2****H-3****H-4****H-5**

15

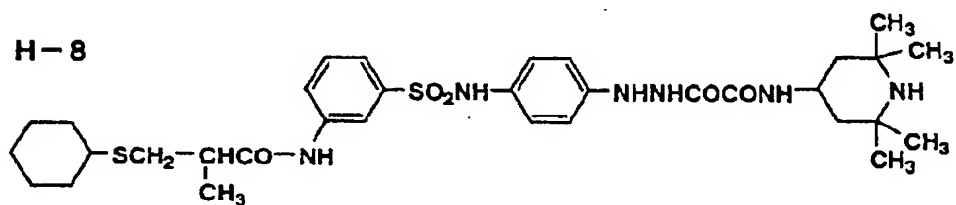
H-6



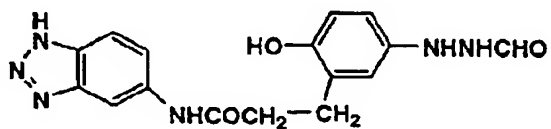
H-7



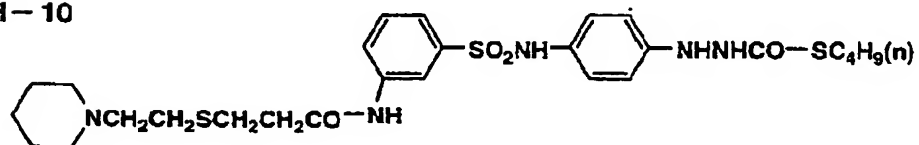
H-8



H-9



H-10

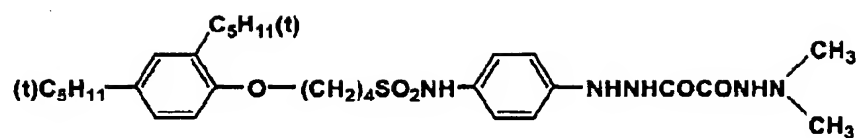


【0049】

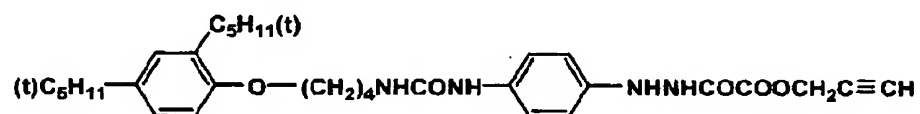
【化7】

H-11

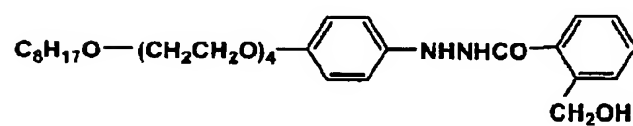
17



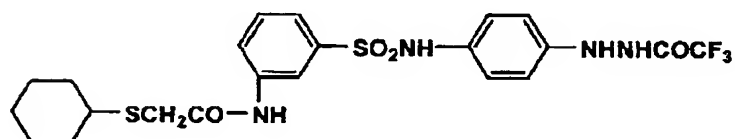
H-12



H-13



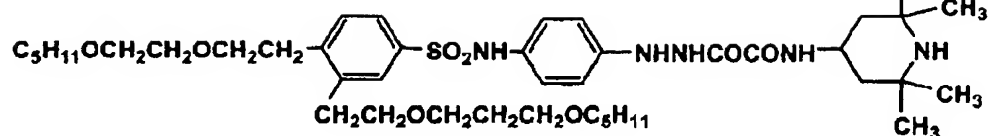
H-14



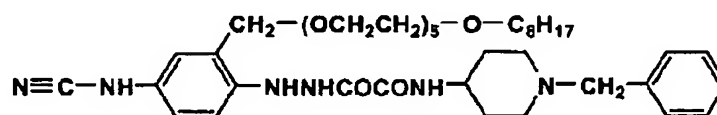
【0050】

【化8】

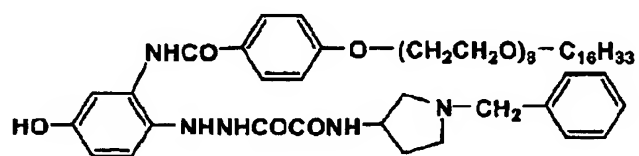
20



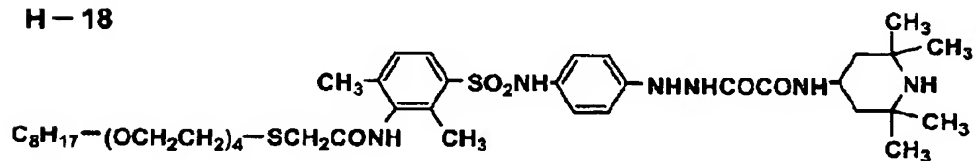
**H-16**



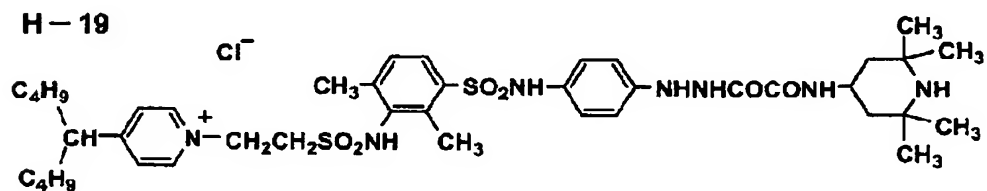
H-17



H-18



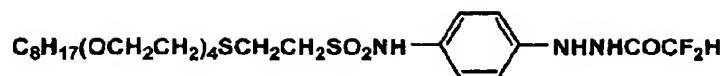
H-19



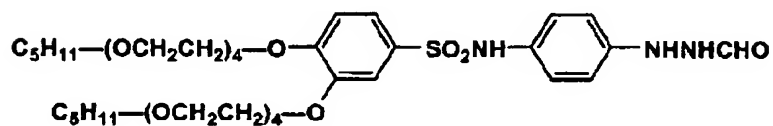
21

22

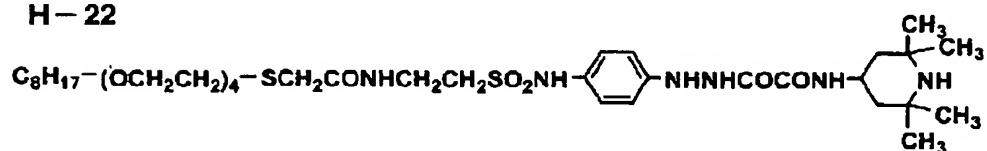
H-20



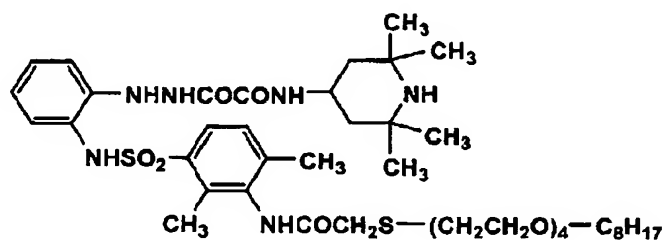
H-21



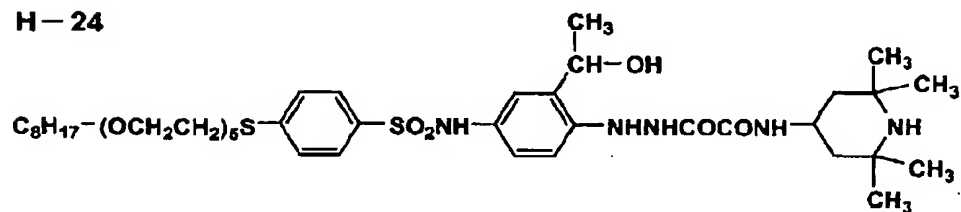
H-22



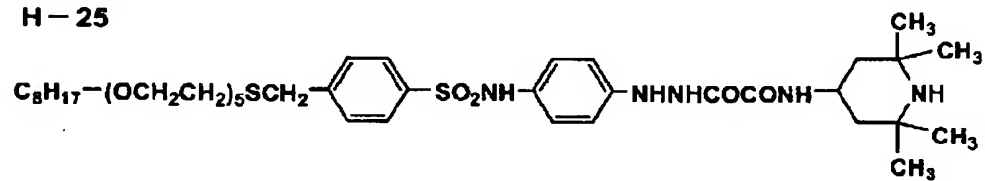
H-23



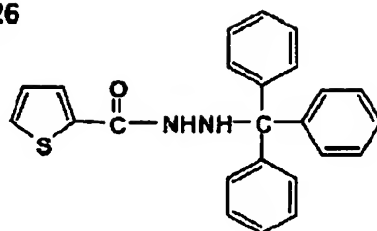
H-24



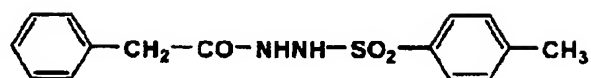
H-25



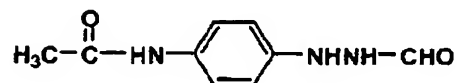
(13)

特開2001-66727  
24<sup>23</sup>  
H-26

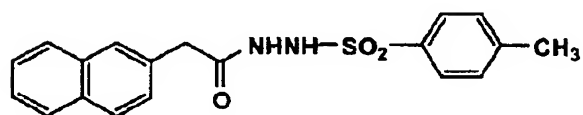
H-27



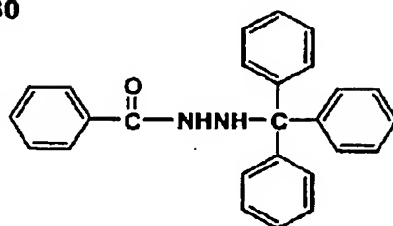
H-28



H-29



H-30



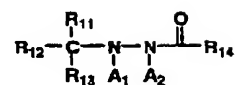
【0053】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体として以下のものを挙げることができる。

【0054】下記一般式(H-1)で表されるヒドラジン誘導体。

【0055】

【化11】

一般式(H-1)



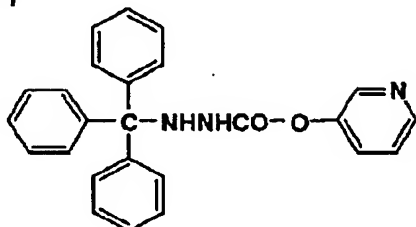
【0056】式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表す。R<sub>14</sub>はヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールチオ基を表す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子或いは一方が

水素原子で他方がアルキルスルホニル基、オキザリル基  
又はアシル基を表す。

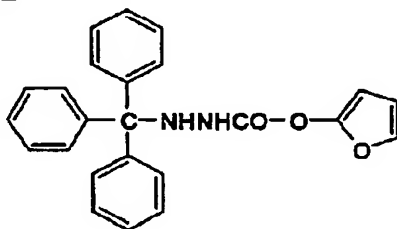
【0057】一般式(H-1)におけるR<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及び  
R<sub>13</sub>がいずれもフェニル基であることが好ましい。

【0058】以下に、一般式(H-1)で表される化合\*

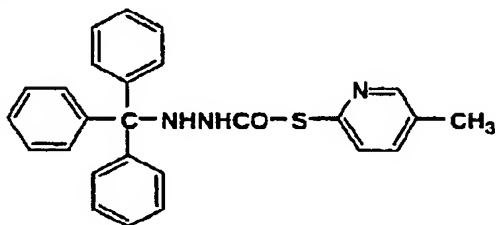
**H-1-1**



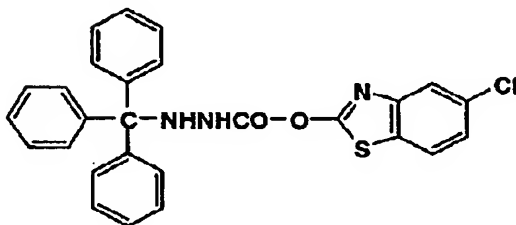
**H-1-2**



**H-1-3**



**H-1-4**



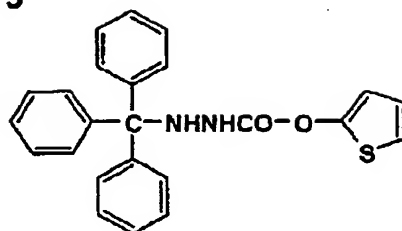
【0060】

【化13】

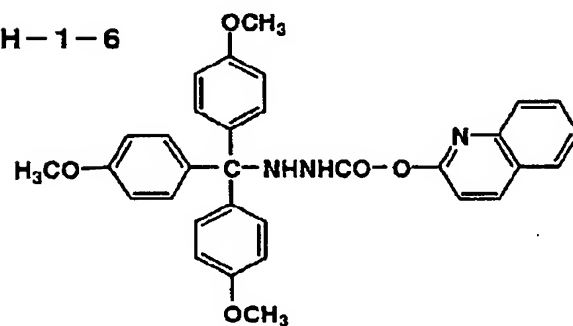
\*物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるもの  
ではない。

【0059】

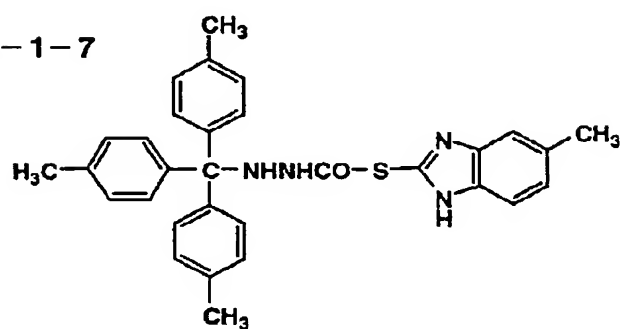
【化12】

<sup>27</sup>  
H-1-5

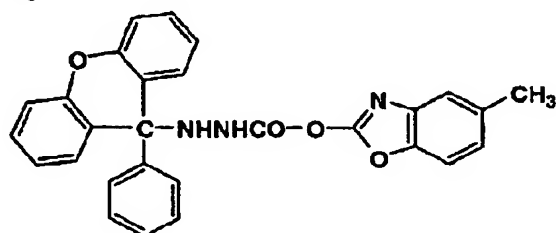
H-1-6



H-1-7



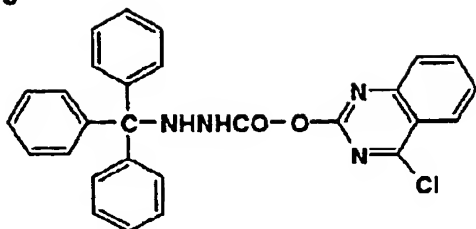
H-1-8



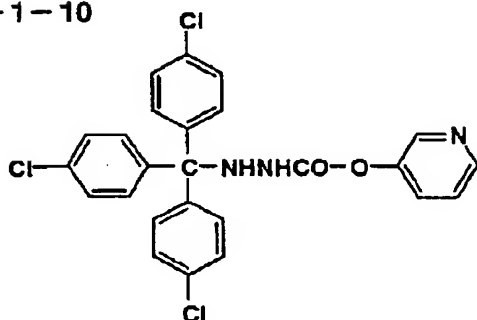


H-1-9

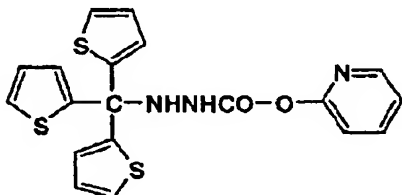
29



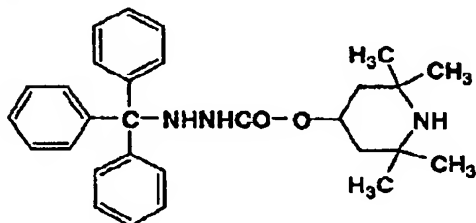
H-1-10



H-1-11



H-1-12

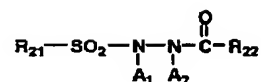


【0062】下記一般式(H-2)又は一般式(H-3)で表されるヒドラジン誘導体。

【0063】

【化15】

一般式(H-2)

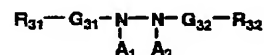


【0064】式中、 $R_{21}$  は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 $R_{22}$  は水素、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基を表す。 $A_1$ 、 $A_2$  はともに水素原子或いは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、オキザリル基又はアシル基を表す。

【0065】

【化16】

一般式(H-3)



- 20 【0066】式中、 $G_{31}$ 、 $G_{32}$  は—(CO)p—基、—C(=S)—、スルホニル基、スルホキシ基、—P(=O)— $R_{33}$ —基又はイミノメチレン基を表し、pは1又は2の整数を表し、 $R_{33}$  はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表す。 $R_{31}$ 、 $R_{32}$  は一価の置換基を表す。但し、 $G_{31}$  がスルホニル基のとき、 $G_{32}$  はカルボニル基ではない。 $A_1$ 、 $A_2$  はともに水素原子或いは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、オキザリル基又はアシル基を表す。
- 30

【0067】一般式(H-3)において、好ましくは $G_{31}$ と $G_{32}$ がいずれもカルボニル基、またはいずれもスルホニル基であること。

【0068】一般式(H-3)において、更に好ましくは $R_{31}$ 、 $R_{32}$ の少なくとも一つが、—O—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(t)であること。

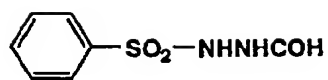
【0069】以下に、一般式(H-2)及び(H-3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- 40 【0070】

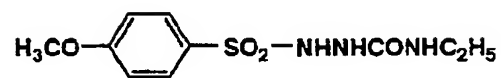
【化17】

H-2-1

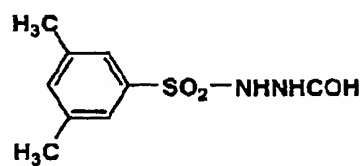
31



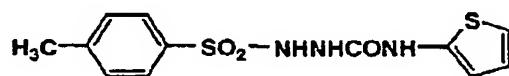
H-2-2



H-2-3



H-2-4



H-2-5

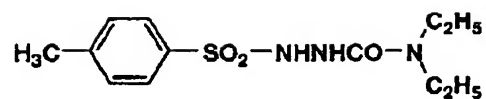


【0071】

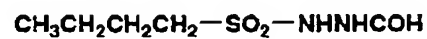
【化18】

H-2-6

30

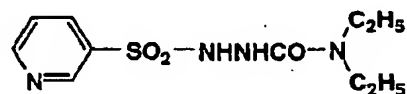


H-2-7

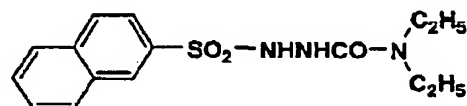


H-2-8

40



H-2-9



50 【0072】

33

【化19】

H-3-1



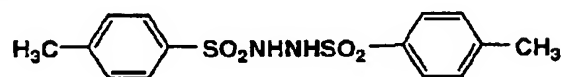
H-3-2



H-3-3



H-3-4



H-3-5



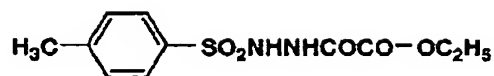
H-3-6



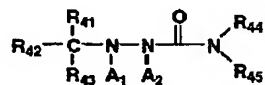
【0073】

【化20】

35

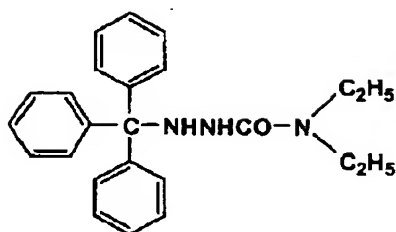
Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)NNHC(=O)OCCN(CC)CCCOc1ccc(cc1)S(=O)(=O)NNHCOCONHc2ccccc2
$$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{CONHNHCOOC}(\text{CH}_3)_2$$
CC(C)(OC(=O)NNc1ccccc1)C(=O)OCC(C)C(=O)NNC(=O)c1ccccn1

### 一般式(H-4)

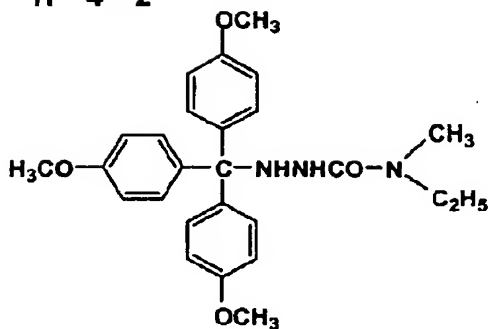


に置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表す。R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub>は無置換または置換アルキル基を表す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子或いは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、オキザリル基又はアシル基を表す。

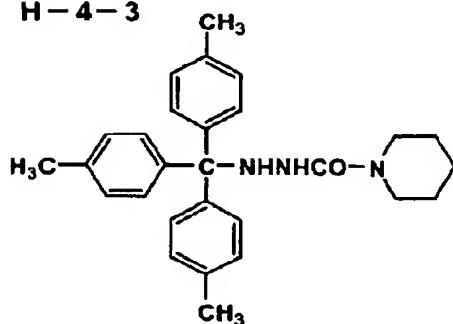
【化 2 2】

H-4-1<sup>37</sup>

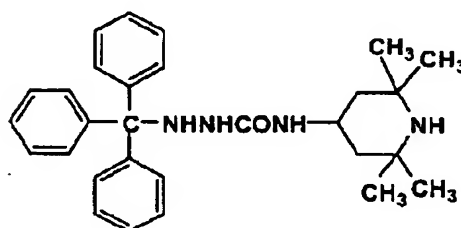
H-4-2



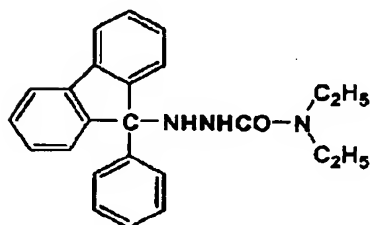
H-4-3



H-4-4



H-4-5



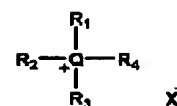
【0079】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号カラム11～カラム20に記載の化合物H-1～H-29、米国特許第5,464,738号カラム9～カラム11に記載の化合物1～12である。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0080】また、硬調化剤として、下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物及び一般式[Na]で表されるアミノ化合物も好ましく用いられる。

【0081】

【化23】

一般式(P)



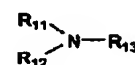
40

【0082】式中、Qは窒素原子又はリン原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々、水素原子又は置換基を表し、X<sup>-</sup>はアニオンを表す。尚、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに連結して環を形成してもよい。

【0083】

【化24】

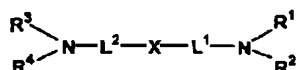
一般式[Na]



【0084】式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  は各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換アリール基、又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  で環を形成してもよい。特に好ましくは脂肪族の3級アミン化合物である。これらの化合物は分子中に耐拡散性基又はハロゲン化銀吸着基を有するものが好ましい。耐拡散性を有するためには分子量100以上の化合物が好ましく、さらに好ましくは分子量3\*

一般式【Na2】



【0087】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。これらは互いに連結して環を形成することができる。又、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  が同時に水素原子であることはない。XはS、Se又はTe原子を表す。 $L^1$  及び  $L^2$  は各々2価の連結基を表す。具体的には以下に示す基又はその組み合わせ及びそれらに適当な置換基（例えばアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アシルアミノ基、スルホンアミド基等）を有する基が挙げられる。

【0088】 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C_2H$

\*00以上であり、前記一般式【H】におけるAにおける耐拡散基と同義のものが挙げられる。また、好ましい吸着基としては複素環、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、チオウレア基等が挙げられる。

【0085】一般式【Na】で表される硬調化剤より更に好ましい硬調化剤としては、下記一般式【Na2】で表される化合物が挙げられる。

【0086】

【化25】

$-$ 、ピリジンジイル、 $-N(Z_1)-$  ( $Z_1$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(SO_2)-$ 、 $-CH_2N-$ 。

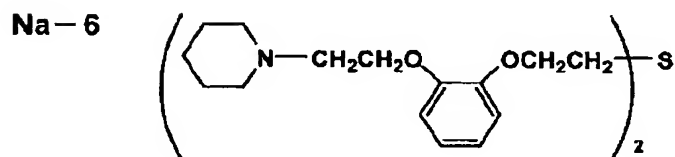
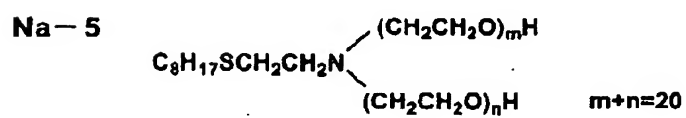
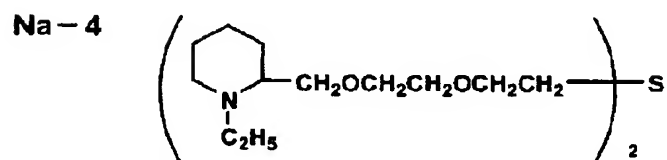
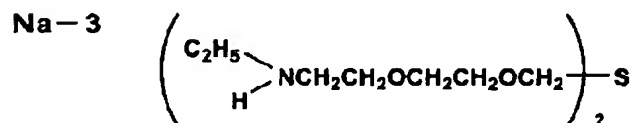
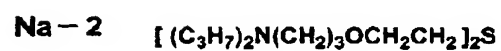
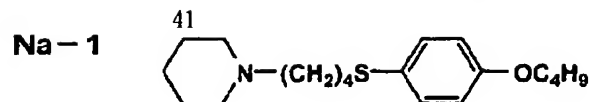
【0089】又、 $L^1$  又は  $L^2$  で表される連結基は、該連結基中に少なくとも1つ以上の以下の構造を含むことが好ましい。

【0090】 $-[CH_2CH_2O]-$ 、 $-[C(CH_3)HCH_2O]-$ 、 $-[OC(CH_3)HCH_2O]-$ 、 $-[OCH_2C(OH)HCH_2]-$ 。

【0091】以下に一般式【Na】又は【Na2】で表される硬調化剤の具体例を挙げる。

【0092】

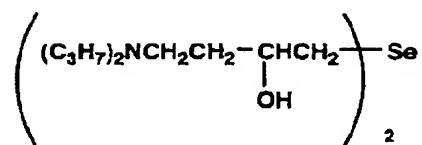
【化26】



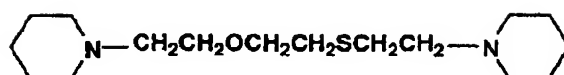
【0093】

【化27】

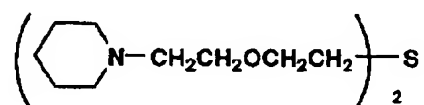
Na-7



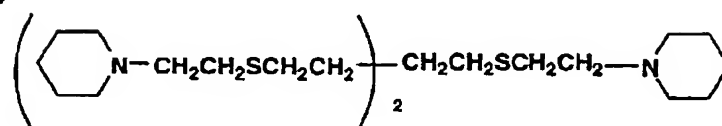
Na-8



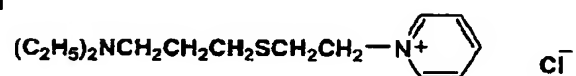
Na-9



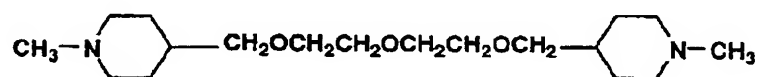
Na-10



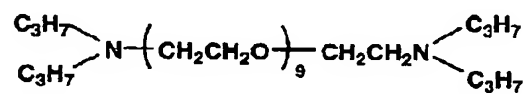
Na-11



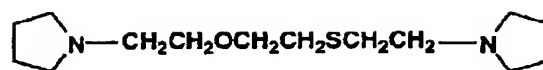
Na-12



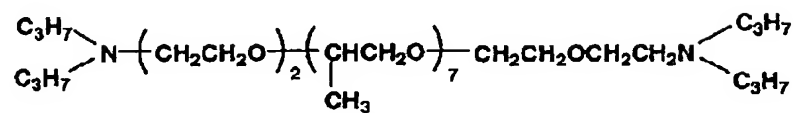
Na-13



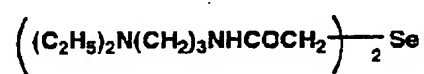


Na-14<sup>45</sup>

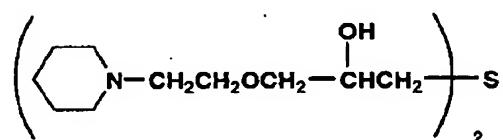
Na-15



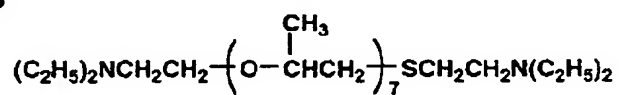
Na-16



Na-17



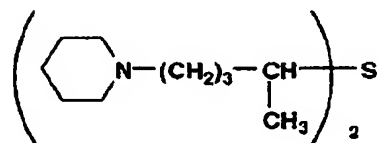
Na-18



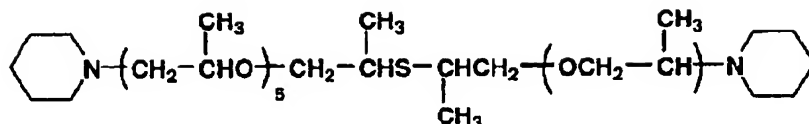
Na-19



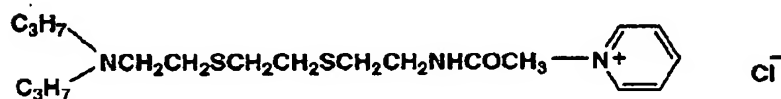
Na-20



## Na-21



## Na-22



【0096】一般式(P)において、 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0097】 $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

\*【0098】 $R_1 \sim R_4$ で表される基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

20 【0099】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

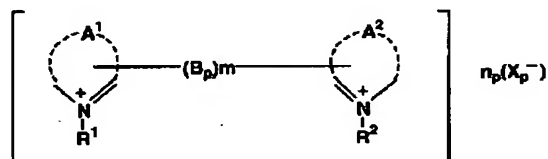
【0100】 $X^-$ が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0101】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式[T]で表される化合物である。

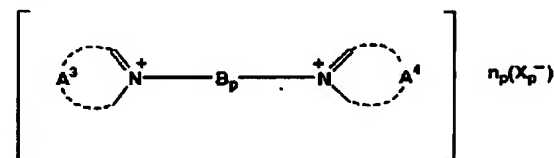
【0102】

\*30 【化30】

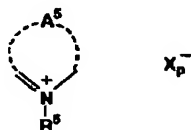
## 一般式(Pa)



## 一般式(Pb)

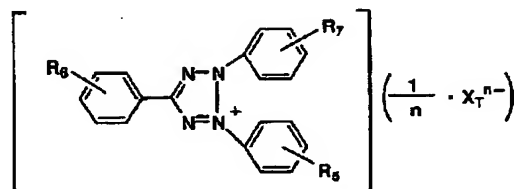


## 一般式(Pc)



【0103】式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

【0104】 $B_p$ は2価の連結基を表し、 $m$ は0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-O-$  \*  
一般式【T】



【0109】上記一般式【T】で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は水素原子もしくは電子吸引性を示すハメットのシグマ値( $\sigma_P$ )が負のものが好ましい。

【0110】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20巻、304頁、1977年記載のC. ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基( $\sigma_P = -0.17$ 以下何れも $\sigma_P$ 値)、エチル基( $-0.15$ )、シクロプロピル基( $-0.21$ )、 $n$ -プロピル基( $-0.13$ )、 $iso$ -プロピル基( $-0.15$ )、シクロブチル基( $-0.15$ )、 $n$ -ブチル基( $-0.16$ )、 $iso$ -ブチル基( $-0.20$ )、 $n$ -ペンチル基( $-0.15$ )、シクロヘキシル基( $-0.22$ )、アミノ基( $-0.66$ )、アセチルアミノ基( $-0.15$ )、ヒドロキシ基( $-0.37$ )、メトキシ基( $-0.27$ )、エトキシ基( $-0.24$ )、プロポキシ基( $-0.2$

\*  $-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R^6)-$ ( $R^6$ はアルキル基、アリール基、水素原子を表す)を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。 $B_p$ として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0105】 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^5$ は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一でも異なってもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0106】 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^5$ の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0107】 $X_p^-$ は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、 $p$ -トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。 $n_p$ は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には $n_p$ は0である。

【0108】

【化31】

5)、ブトキシ基( $-O-32$ )、ペントキシ基( $-O-34$ )等が挙げられ、これらは何れも一般式【T】の化合物の置換基として有用である。

【0111】 $n$ は1或いは2を表し、 $X_r^{n-}$ で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には $p$ -トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、 $p$ -ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、トリフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサキシネートアニオン等のジアルキルスルホサキシネートアニオン、セチルポリエチノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

【0112】以下、4級オニウム化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。

(27)

特開 2001-66727

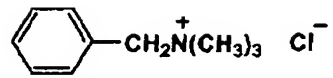
52

51

【0113】

【化32】

P-1



【0114】

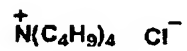
【化33】

P-2



10

P-3

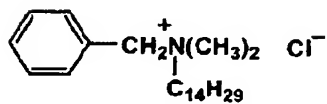


20

P-4



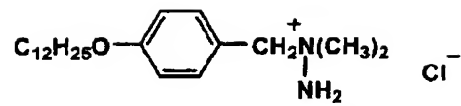
P-5



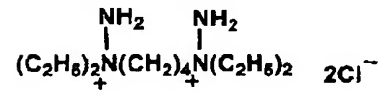
30

53

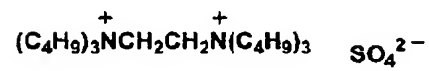
P-6



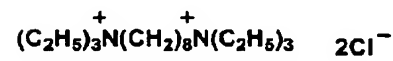
P-7



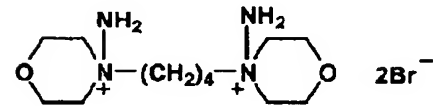
P-8



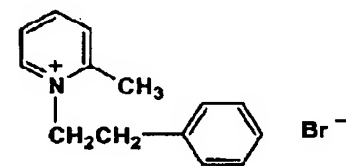
P-9



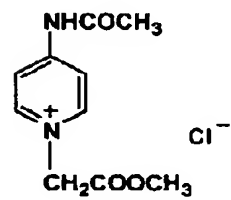
P-10



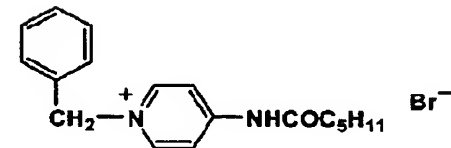
P-11

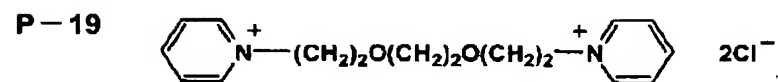
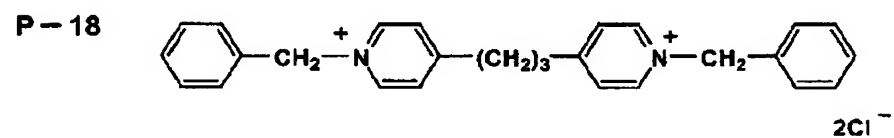
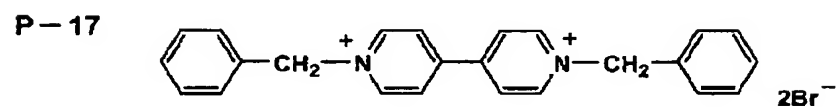
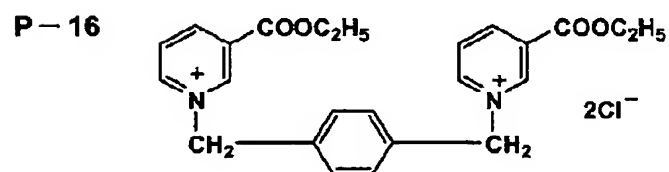
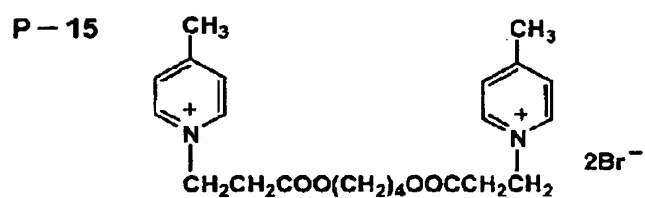
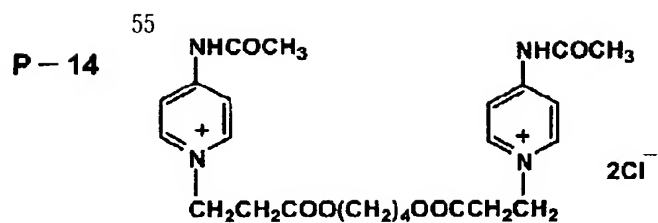


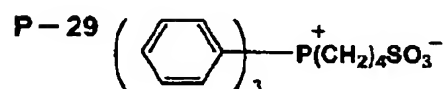
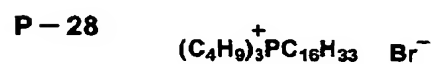
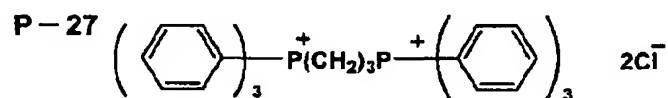
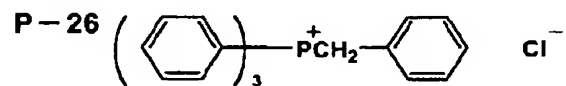
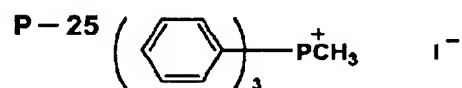
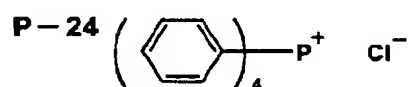
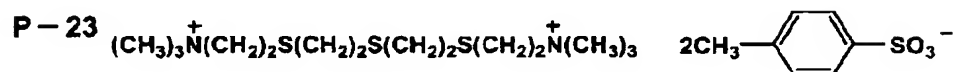
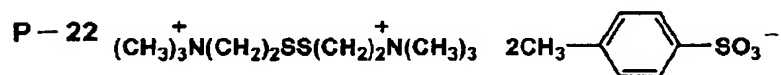
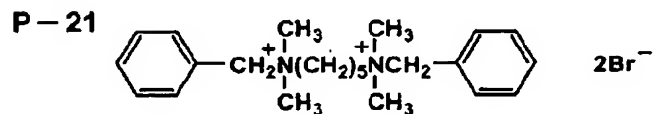
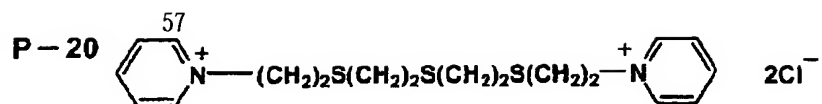
P-12

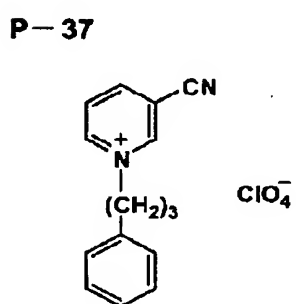
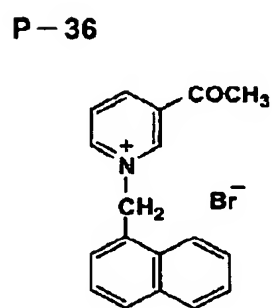
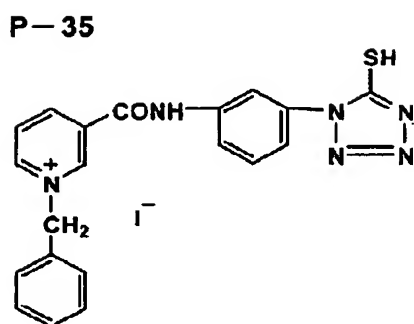
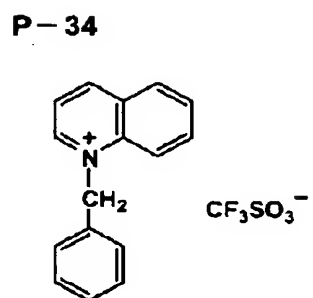
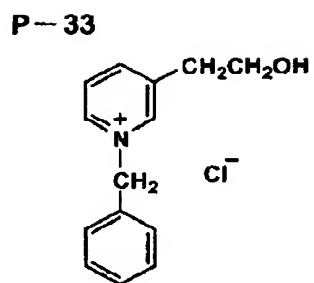
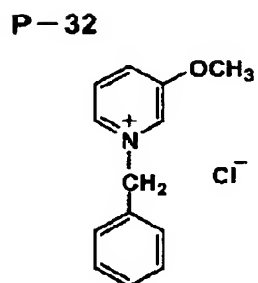
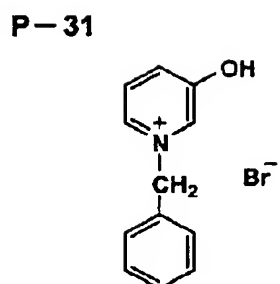
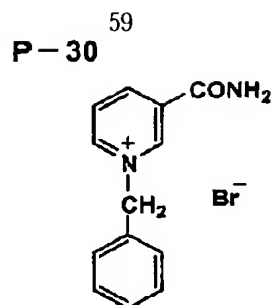


P-13



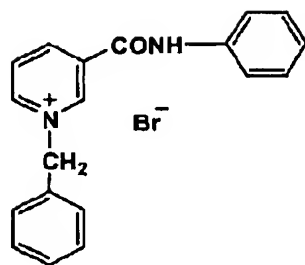




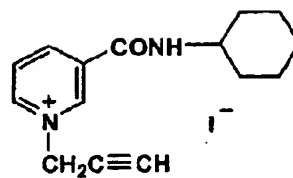




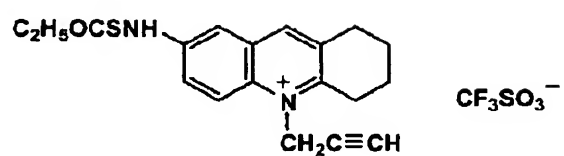
61  
P-38



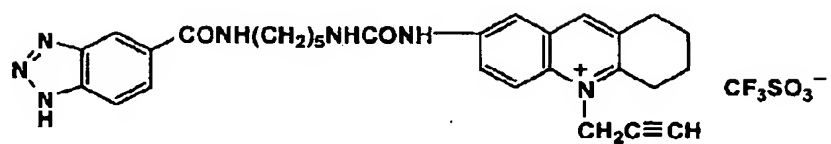
P-39



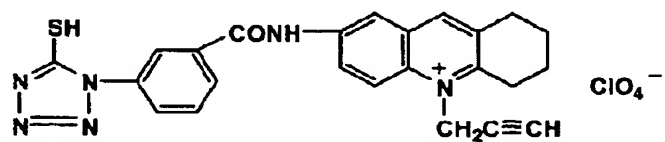
P-40

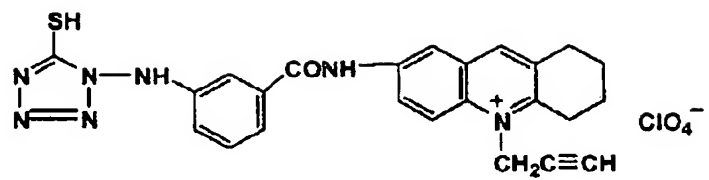


P-41

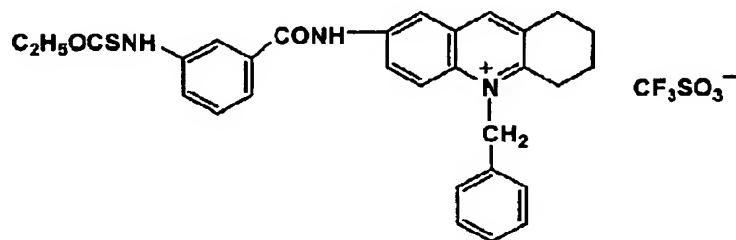


P-42

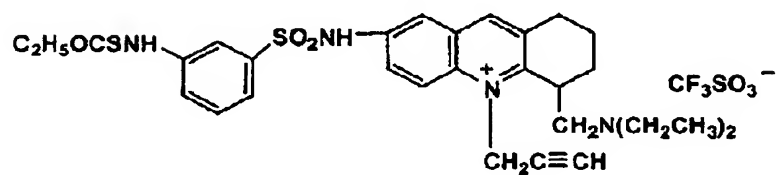


P-43<sup>63</sup>

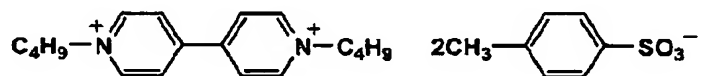
P-44



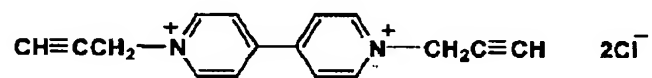
P-45



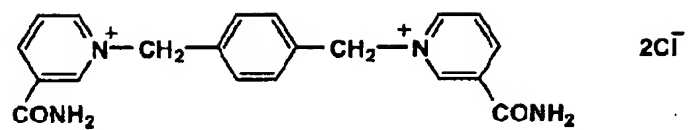
P-46



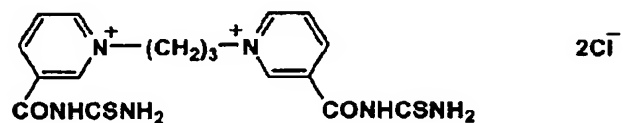
P-47



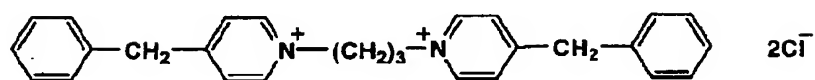
<sup>65</sup>  
P-48



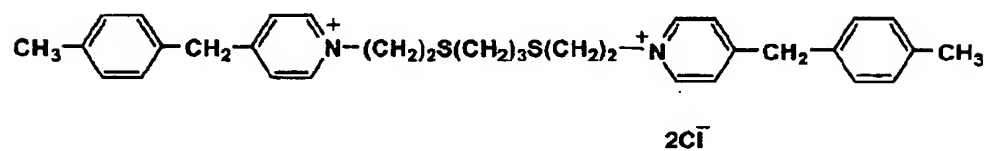
P-49



P-50

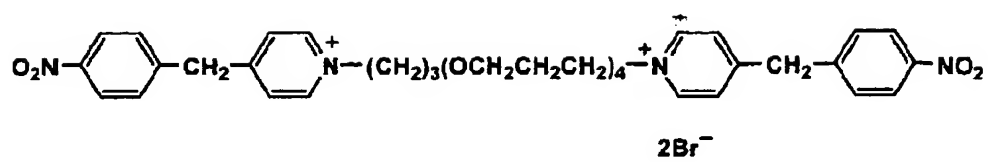


P-51

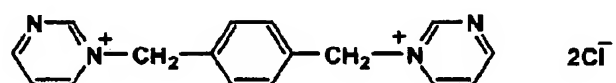


【0121】

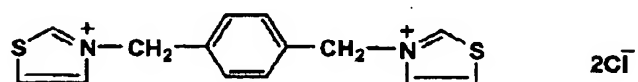
【化40】

P-52<sup>67</sup>

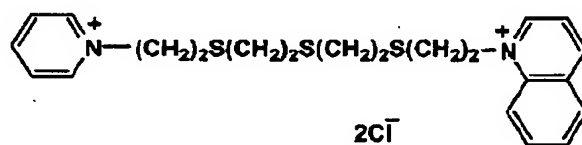
P-53



P-54

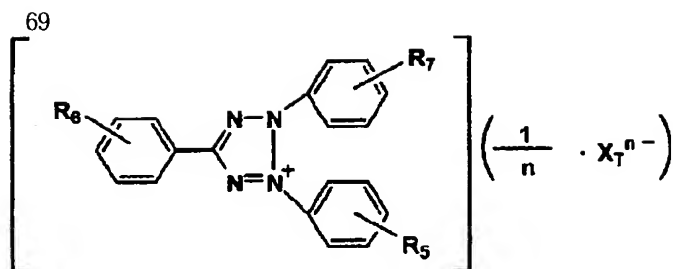


P-55



【0122】

【化41】



| 化合物<br>No. | R <sub>5</sub>                     | R <sub>6</sub>                  | R <sub>7</sub>                     | X <sub>T</sub> <sup>n-</sup>  |
|------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| T-1        | H                                  | H                               | p-CH <sub>3</sub>                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-2        | p-CH <sub>3</sub>                  | H                               | p-CH <sub>3</sub>                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-3        | p-CH <sub>3</sub>                  | p-CH <sub>3</sub>               | p-CH <sub>3</sub>                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-4        | H                                  | p-CH <sub>3</sub>               | p-CH <sub>3</sub>                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-5        | p-OCH <sub>3</sub>                 | p-CH <sub>3</sub>               | p-CH <sub>3</sub>                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-6        | p-OCH <sub>3</sub>                 | H                               | p-CH <sub>3</sub>                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-7        | p-OCH <sub>3</sub>                 | H                               | p-OCH <sub>3</sub>                 | Cl <sup>-</sup>               |
| T-8        | m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | H                               | m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | Cl <sup>-</sup>               |
| T-9        | p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | Cl <sup>-</sup>               |
| T-10       | p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | H                               | p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | Cl <sup>-</sup>               |
| T-11       | p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                               | p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl <sup>-</sup>               |
| T-12       | p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                               | p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl <sup>-</sup>               |
| T-13       | p-OCH <sub>3</sub>                 | H                               | p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl <sup>-</sup>               |
| T-14       | H                                  | H                               | p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | Cl <sup>-</sup>               |
| T-15       | p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | H                               | p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | Cl <sup>-</sup>               |
| T-16       | H                                  | p-NH <sub>2</sub>               | H                                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-17       | p-NH <sub>2</sub>                  | H                               | H                                  | Cl <sup>-</sup>               |
| T-18       | p-CH <sub>3</sub>                  | H                               | p-CH <sub>3</sub>                  | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |

【0123】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物はChemical Reviews Vol. 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

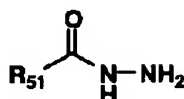
【0124】これら4級オニウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ ~1モル程度、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルである。これらはハ

ロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

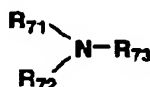
【0125】また、下記一般式(A-1)から一般式(A-5)で表される化合物も本発明に係る硬調化剤として用いることができる。

【0126】

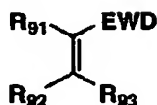
【化42】

<sup>71</sup>  
 一般式(A-1)


## 一般式(A-3)



## 一般式(A-5)



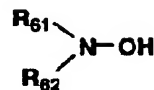
【0127】一般式(A-1)において、R<sub>51</sub>はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基またはヘテロ環基を表す。

【0128】一般式(A-2)において、R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、脂肪族または芳香族ヘテロ環基、環状脂肪族基を表す。

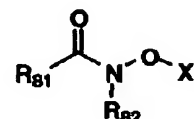
【0129】一般式(A-3)において、R<sub>71</sub>はヒドロキシアリル基を表し、R<sub>72</sub>、R<sub>73</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N-R<sub>74</sub> (R<sub>75</sub>) (nは1~10の整数、R<sub>74</sub>、R<sub>75</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基)を表す。

【0130】一般式(A-4)において、R<sub>81</sub>はヒドラジノ基、アルキルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、オキシカルボニルアミノ基、アルキニル基または無置換のアミノ基を表す。R<sub>82</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Xは水素原子、アルキル基、カルバモイル基またはオキシカルボニル基を表す。R<sub>81</sub>とR<sub>82</sub>とが結合して5員から7員の環を形成してもよい。

## 一般式(A-2)



## 一般式(A-4)



【0131】一般式(A-5)において、EWDは電子吸引性基を表し、R<sub>91</sub>、R<sub>92</sub>およびR<sub>93</sub>はそれぞれ水素原子または1価の置換基を表す。但し、R<sub>92</sub>およびR<sub>93</sub>のうちの少なくとも1つは1価の置換基である。EWDで表される電子吸引性基は、ハメットの置換規定数σ<sub>p</sub>値が正の値を取りうる置換基のことであり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、スルホリル基、カルボキシ基又はその塩、スルホ基又はその塩、飽和若しくは不飽和のヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、又はこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していてもよい。

【0132】以下に一般式(A-1)~(A-5)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0133】

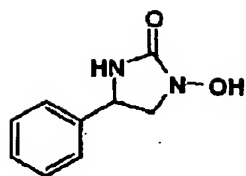
【化43】

(38)

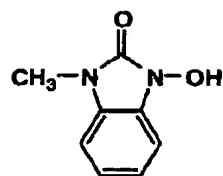
特開 2001-66727

73

(1)

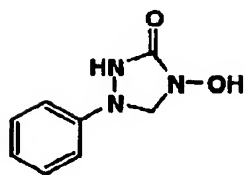


(2)

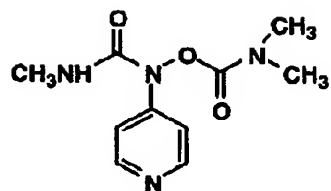


74

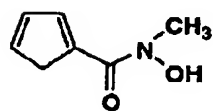
(3)



(4)



(5)



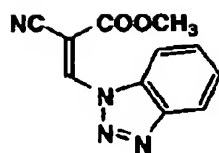
【0134】

【化44】

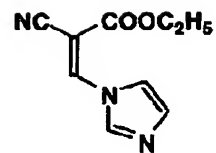
(39)

特開 2001-66727

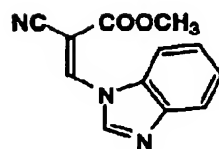
75  
(6)



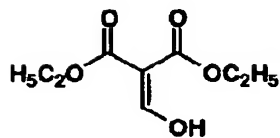
(7)



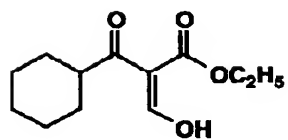
(8)



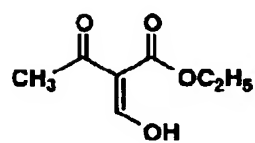
(9)



(10)



(11)

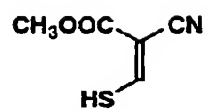


【0135】

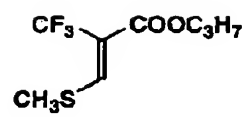
【化45】



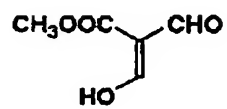
(12)



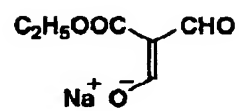
(13)



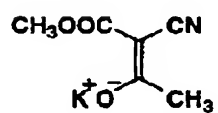
(14)



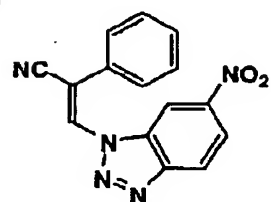
(15)



(16)



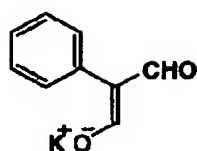
(17)



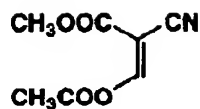
【0136】

【化46】

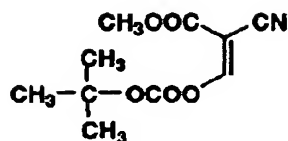
(18) 79



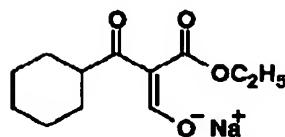
(19)



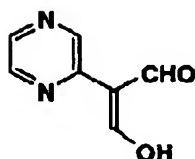
(20)



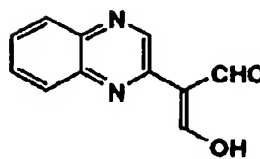
(21)



(22)



(23)



【0137】また、下記に示す一般式 (G) で表される  
硬調化剤も好ましく用いることができる。

一般式 (G)



\* 【0138】  
【化47】

【0139】式中、Xは電子吸引性基を表し、Wは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、チオスルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。

【0140】Rとしては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メル

カプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（例えば、ピロリジノ基）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基（5～6の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。XとWが形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、β-ケトラクトン、β-ケトラクタム等が挙げられる。

【0141】一般式 (G) について更に説明すると、Xの表す電子吸引性基とは、置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとりうる置換基のことである。具体的には、置換アルキル

基（ハロゲンアルキル等）、置換アルケニル基（シアノビニル等）、置換・未置換のアルキニル基（トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等）、置換アリール基（シアノフェニル等）、置換・未置換のヘテロ環基（ピリジル、トリアジル、ベンゾオキサゾリル等）、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等）、チオアシル基（チオホルミル、チオアセチル等）、オキサリル基（メチルオキサリル等）、オキシオキサリル基（エトキサリル等）、チオオキサリル基（エチルチオオキサリル等）、オキサモイル基（メチルオキサモイル等）、オキシカルボニル基（エトキシカルボニル、カルボキシル等）、カルボキシル基、チオカルボニル基（エチルチオカルボニル等）、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基（エトキシスルホニル等）、チオスルホニル基（エチルチオスルホニル等）、スルファモイル基、オキシスルフィニル基（メトキシスルフィニル等）、チオスルフィニル基（メチルチオスルフィニル等）、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基（N-アセチルイミノ等）、N-スルホニルイミノ基（N-メタンスルホニルイミノ等）、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基等が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のも

のも含まれる。o P値として0.30以上の置換基が特に好ましい。

【0142】Wとして表されるアルキル基としてはメチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシニミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。Wとしてはo p値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が0.30以上のものが好ましい。

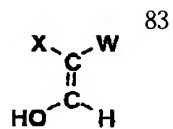
【0143】上記Rの置換基の内、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩等が挙げられるが、より好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基の有機又は無機の塩であり、特に好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシ基の有機又は無機の塩である。

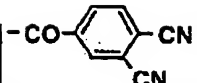
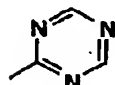
【0144】また上記X及びWの置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有する化合物が好ましい。

【0145】以下に一般式（G）で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0146】

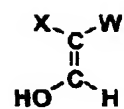
【化48】

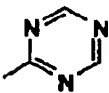



| <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">X</div> <div style="margin-right: 10px;">W</div> </div> | -COCH <sub>3</sub> | -COCF <sub>3</sub> |  | -CHO | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> |
|--|--------------------|--------------------|--|------|-------------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 1-1                | 2-1                | 3-1  | 4-1  | 5-1                                 |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 1-2                | 2-2                | 3-2  | 4-2  | 5-2                                 |
| -COCF <sub>3</sub>   | 1-3                | 2-3                | 3-3  | 4-3  | 5-3                                 |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 1-4                | 2-4                | 3-4  | 4-4  | 5-4                                 |
| -CHO   | 1-5                | -                  | 3-5  | 4-5  | 5-5                                 |
| -COCH <sub>3</sub>   | 1-6                | -                  | 3-6  | -    | 5-6                                 |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | -                  | -                  | 3-7  | -    | 5-7                                 |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 1-7                | 2-5                | 3-8  | 4-6  | 5-8                                 |
|    | 1-8                | 2-6                | 3-9  | 4-7  | 5-9                                 |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>   | 1-9                | 2-7                | 3-10   | 4-8  | 5-10                                |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>   | 1-10               | 2-8                | 3-11   | 4-9  | 5-11                                |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>  | 1-11               | 2-9                | 3-12   | 4-10 | 5-12                                |

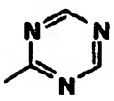

【0147】

【化49】



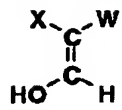
| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$  | $-\text{COCOCH}_3$ | $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ | $-\text{COCOSC}_2\text{H}_5$ |
|--|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$   | 6-1                | 7-1                          | 8-1                          |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | 6-2                | 7-2                          | 8-2                          |
| $-\text{COCH}_3$   | 6-3                | —                            | 8-3                          |
| $-\text{COCF}_3$   | 6-4                | —                            | 8-4                          |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | 6-5                | 7-3                          | 8-5                          |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 6-6                | 7-4                          | 8-6                          |
| $-\text{CHO}$  | 6-7                | —                            | 8-7                          |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | 6-8                | —                            | 8-8                          |
|                  | 6-9                | 7-5                          | 8-9                          |
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 6-10               | 7-6                          | 8-10                         |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 6-11               | 7-7                          | 8-11                         |
| $-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$  | 6-12               | 7-8                          | 8-12                         |
| $-\text{SO}_2$  | 6-13               | 7-9                          | —                            |

<sup>87</sup>  
 $\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$

| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$                                    | -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub> | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ |
|---|---|---|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 9-1   | 10-1  |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 9-2   | 10-2  |
| -COCH <sub>3</sub>  | —   | 10-3  |
| -COCF <sub>3</sub>  | —   | 10-4  |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 9-3   | 10-5  |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 9-4   | 10-6  |
| -CHO  | —   | 10-7  |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   | —   | 10-8  |
|                   | 9-5   | 10-9  |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>  | 9-6   | 10-10   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>  | 9-7   | 10-11   |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>   | 9-8   | 10-12   |
| $-\text{SO}_2-$  | —   | —   |

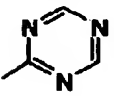

【0149】

【化51】



【0150】

【化52】

| $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$  | $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | $-\text{COSC}_2\text{H}_5$ |
|--|----------------------------|----------------------------|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$   | 11-1                       | 12-1                       |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | —                          | 12-2                       |
| $-\text{COCH}_3$   | —                          | 12-3                       |
| $-\text{COCF}_3$   | —                          | 12-4                       |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | 11-2                       | 12-5                       |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 11-3                       | 12-6                       |
| $-\text{CHO}$  | —                          | 12-7                       |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | —                          | 12-8                       |
|                  | 11-4                       | 12-9                       |
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 11-5                       | 12-10                      |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 11-6                       | 12-11                      |
| $-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$  | —                          | 12-12                      |
| $-\text{SO}_2$  | 11-7                       | —                          |

10

20

30

<sup>91</sup>

| X \ W   | -CONH- | -CSNH- | -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
|---|--------|--------|----------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 13-1   | 14-1   | 15-1                             |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               | 13-2   | 14-2   | 15-2                             |
| -COCH <sub>3</sub>  | 13-3   | 14-3   | -                                |
| -COCF <sub>3</sub>  | 13-4   | 14-4   | -                                |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | 13-5   | 14-5   | 15-3                             |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                  | 13-6   | 14-6   | 15-4                             |
| -CHO  | 13-7   | 14-7   | -                                |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                               | 13-8   | 14-8   | -                                |
|   | 13-9   | 14-9   | 15-5                             |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                | 13-10  | 14-10  | 15-6                             |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>              | 13-11  | 14-11  | 15-7                             |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>             | 13-12  | 14-12  | 15-8                             |

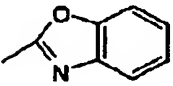
【0151】

【化53】



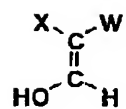
93

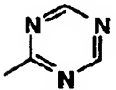
$$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$

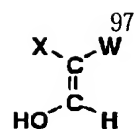
| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$                   | $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ | $-\text{SOCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{SCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ |
|--|---------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$   | —                         | 17-1             | 18-1                       | 19-1                       | 20-1                      |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | —                         | 17-2             | 18-2                       | 19-2                       | 20-2                      |
| $-\text{COCH}_3$   | —                         | 17-3             | 18-3                       | 19-3                       | 20-3                      |
| $-\text{COCF}_3$   | —                         | 17-4             | 18-4                       | 19-4                       | 20-4                      |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | —                         | 17-5             | 18-5                       | 19-5                       | 20-5                      |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | —                         | 17-6             | 18-6                       | 19-6                       | 20-6                      |
| $-\text{CHO}$  | —                         | 17-7             | 18-7                       | 19-7                       | 20-7                      |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | —                         | 17-8             | 18-8                       | 19-8                       | 20-8                      |
|  | 16-1                      | 17-9             | 18-9                       | 19-9                       | 20-9                      |
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | —                         | 17-10            | 18-10                      | 19-10                      | 20-10                     |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | —                         | 17-11            | 18-11                      | 19-11                      | 20-11                     |
| $-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$  | 16-2                      | 17-12            | 18-12                      | 19-12                      | 20-12                     |


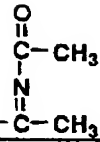
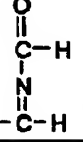
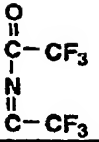
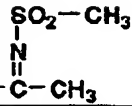
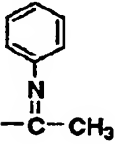
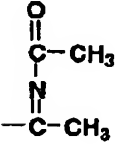
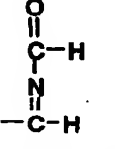
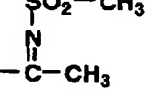
【0152】

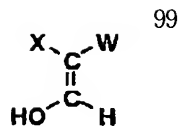
【化54】



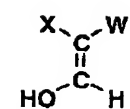
| $\begin{array}{c} \text{X} \backslash \text{W} \\ \text{X} \end{array}$            | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{NHCH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $-\text{NO}_2$ |
|--|--|---|---|---|----------------|
| $-\text{COOC}_2\text{F}_4\text{H}$   | 21-1   | 22-1  | 23-1  | 24-1  | 25-1           |
| $-\text{COCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$                                    | 21-2   | 22-2  | 23-2  | 24-2  | 25-2           |
| $-\text{COCH}_3$   | 21-3   | 22-3  | 23-3  | 24-3  | 25-3           |
| $-\text{COCF}_3$   | 21-4   | 22-4  | 23-4  | 24-4  | 25-4           |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | 21-5   | 22-5  | 23-5  | 24-5  | 25-5           |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 21-6   | 22-6  | 23-6  | 24-6  | 25-6           |
| $-\text{CHO}$  | 21-7   | 22-7  | 23-7  | 24-7  | 25-7           |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | 21-8   | 22-8  | 23-8  | 24-8  | 25-8           |
|  | 21-9   | 22-9  | 23-9  | 24-9  | 25-9           |
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 21-10  | 22-10   | 23-10   | 24-10   | 25-10          |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 21-11  | 22-11   | 23-11   | 24-11   | 25-11          |
| $-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$  | 21-12  | 22-12   | 23-12   | 24-12   | 25-12          |

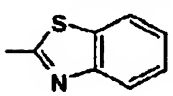


| X \ W   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|
|   |  |  |  |  |  |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 26-1  | 27-1  | 28-1  | 29-1  | 30-1  |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 26-2  | 27-2  | 28-2  | 29-2  | 30-2  |
| -COCH <sub>3</sub>  | 26-3  | 27-3  | 28-3  | 29-3  | 30-3  |
| -COCF <sub>3</sub>  | 26-4  | 27-4  | 28-4  | 29-4  | 30-4  |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 26-5  | 27-5  | 28-5  | 29-5  | 30-5  |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 26-6  | 27-6  | 28-6  | 29-6  | 30-6  |
| -CHO  | 26-7  | 27-7  | 28-7  | 29-7  | 30-7  |
|   | 26-8  | 27-8  | 28-8  | 29-8  | 30-8  |
|  | -   | 27-9  | 28-9  | 29-9  | 30-9  |
|  | -   | -   | 28-10   | 29-10   | 30-10   |
|  | -   | -   | -   | 29-11   | 30-11   |



| X \ W  | W | $\text{SO}_2-\text{CF}_3$  | $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN}$                                  | $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN}$                                     | $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN}$                                     | $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN}$                                   |
|--|---|--|--|---|---|---|
|  |   | $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CN} \end{array}$ |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  |   | 31-1   | 32-1   | 33-1  | 34-1  | 35-1  |
| -COCOCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |   | 31-2   | 32-2   | 33-2  | 34-2  | 35-2  |
| -COCH <sub>3</sub>   |   | 31-3   | 32-3   | 33-3  | 34-3  | 35-3  |
| -COCF <sub>3</sub>   |   | 31-4   | 32-4   | 33-4  | 34-4  | 35-4  |
| -CHO   |   | 31-5   | 32-5   | 33-5  | 34-5  | 35-5  |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   |   | 31-6   | 32-6   | 33-6  | 34-6  | 35-6  |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   |   | 31-7   | 32-7   | 33-7  | 34-7  | 35-7  |
| $\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$    |   | 31-8   | 32-8   | 33-8  | 34-8  | 35-8  |
| $\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ |   | 31-9   | -  | 33-9  | 34-9  | 35-9  |
| $\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$ |   | 31-10  | -  | -   | 34-10   | 35-10   |
| $\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}(\text{CN})-\text{CN} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CN} \end{array}$   |   | 31-11  | -  | -   | -   | 35-11   |



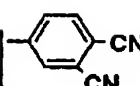
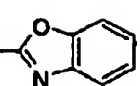
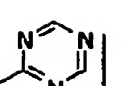
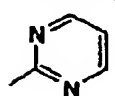
| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$                                | -CF <sub>3</sub> | -CH=CH-CN | -CH=CH-CHO | -C≡C-CF <sub>3</sub> | -C≡C-CN |
|--|------------------|-----------|------------|----------------------|---------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 36-1             | 37-1      | 38-1       | 39-1                 | 40-1    |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 36-2             | 37-2      | 38-2       | 39-2                 | 40-2    |
| -COCF <sub>3</sub>   | 36-3             | 37-3      | 38-3       | 39-3                 | 40-3    |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 36-4             | 37-4      | 38-4       | 39-4                 | 40-4    |
| -COCH <sub>3</sub>   | 36-5             | 37-5      | 38-5       | 39-5                 | 40-5    |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 36-6             | 37-6      | 38-6       | 39-6                 | 40-6    |
| -CHO   | 36-7             | 37-7      | 38-7       | 39-7                 | 40-7    |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | 36-8             | 37-8      | 38-8       | 39-8                 | 40-8    |
|  | 36-9             | 37-9      | 38-9       | 39-9                 | 40-9    |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                                 | 36-10            | 37-10     | 38-10      | 39-10                | 40-10   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                               | 36-11            | 37-11     | 38-11      | 39-11                | 40-11   |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                              | 36-12            | 37-12     | 38-12      | 39-12                | 40-12   |

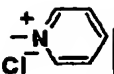
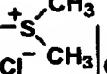
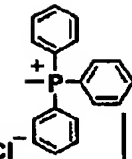
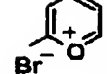
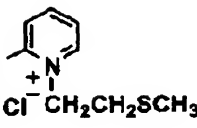
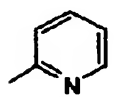
【0156】

【化58】

103




$$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$

| X \ W  |  |  |  | Cl    | H     |
|--|---|---|--|-------|-------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 41-1  | 42-1  | 43-1   | 44-1  | 45-1  |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 41-2  | 42-2  | 43-2   | 44-2  | 45-2  |
| -COCH <sub>3</sub>   | 41-3  | 42-3  | —  | 44-3  | 45-3  |
| -COCF <sub>3</sub>   | 41-4  | 42-4  | —  | 44-4  | 45-4  |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 41-5  | 42-5  | 43-3   | 44-5  | 45-5  |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 41-6  | —   | 43-4   | 44-6  | 45-6  |
| -CHO   | 41-7  | 42-6  | —  | 44-7  | 45-7  |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | 41-8  | 42-7  | —  | 44-8  | 45-8  |
|  | 41-9  | 42-8  | 43-5   | 44-9  | 45-9  |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                                 | 41-10   | 42-9  | 43-6   | 44-10 | 45-10 |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                               | 41-11   | 42-10   | 43-7   | 44-11 | 45-11 |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                              | 41-12   | 42-11   | 43-8   | 44-12 | 45-12 |

| $\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ |   |   |   |   |  |   |
|---|---|---|---|---|--|---|
| X   | W |  |  |  |  |  |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |   | 46-1  | 47-1  | 48-1  | 49-1   | 50-1  |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |   | 46-2  | 47-2  | 48-2  | 49-2   | 50-2  |
| -COCH <sub>3</sub>  |   | 46-3  | 47-3  | 48-3  | 49-3   | 50-3  |
| -COCF <sub>3</sub>  |   | 46-4  | 47-4  | 48-4  | 49-4   | 50-4  |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |   | 46-5  | 47-5  | 48-5  | 49-5   | 50-5  |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  |   | 46-6  | 47-6  | 48-6  | 49-6   | 50-6  |
| -CHO  |   | 46-7  | 47-7  | 48-7  | 49-7   | 50-7  |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   |   | 46-8  | 47-8  | 48-8  | 49-8   | 50-8  |
|                     |   | 46-9  | 47-9  | 48-9  | 49-9   | 50-9  |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>  |   | 46-10   | 47-10   | 48-10   | 49-10  | 50-10   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>  |   | 46-11   | 47-11   | 48-11   | 49-11  | 50-11   |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>   |   | 46-12   | 47-12   | 48-12   | 49-12  | 50-12   |

【0158】

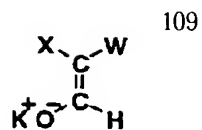
【化60】

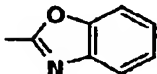
| <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}=\text{W} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}</math> </div> </div> |  | <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{N}^+ \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{Cl}^-</math> </div> | <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{N}^+ \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \end{array}</math> </div> |
|--|--|---|--|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  |  | 51-1  | 52-1   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  |  | 51-2  | 52-2   |
| -COCH <sub>3</sub>   |  | 51-3  | 52-3   |
| -COCCl <sub>3</sub>  |  | 51-4  | 52-4   |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   |  | 51-5  | 52-5   |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   |  | 51-6  | 52-6   |
| -CHO   |  | 51-7  | 52-7   |
| -COCH <sub>2</sub> S-   |  | 51-8  | 52-8   |
|    |  | 51-9  | 52-9   |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |  | 51-10   | 52-10  |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |  | 51-11   | 52-11  |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-   |  | 51-12   | 52-12  |

【0159】

【化61】



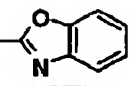
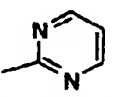


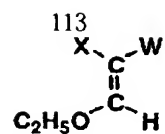
| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$                                | $-\text{COCH}_3$ | $-\text{COCF}_3$ | $-\text{CHO}$ | $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ |
|--|------------------|------------------|---------------|------------------------------|---------------------------|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$   | 53-1             | 54-1             | 55-1          | 56-1                         | 57-1                      |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | 53-2             | 54-2             | 55-2          | 56-2                         | 57-2                      |
| $-\text{COCH}_3$   | 53-3             | 54-3             | 55-3          | 56-3                         | 57-3                      |
| $-\text{COCF}_3$   | —                | 54-4             | 55-4          | 56-4                         | 57-4                      |
| $-\text{CHO}$  | —                | —                | 55-5          | 56-5                         | 57-5                      |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | —                | —                | —             | 56-6                         | 57-6                      |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 53-4             | 54-5             | 55-6          | 56-7                         | 57-7                      |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | —                | —                | —             | 56-8                         | —                         |
|  | 53-5             | 54-6             | 55-7          | 56-9                         | 57-8                      |
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 53-6             | 54-7             | 55-8          | 56-10                        | 57-9                      |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 53-7             | 54-8             | 55-9          | 56-11                        | 57-10                     |
| $-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$  | 53-8             | 54-9             | 55-10         | 56-12                        | 57-11                     |

【0160】

【化62】

$$\begin{array}{c} \text{X}-\overset{\text{111}}{\underset{\text{Na}^+ \text{O}^-}{\text{C}}}=\text{C}-\text{W} \\ \text{H} \end{array}$$

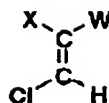
| $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$                                | $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{SO}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  |
|--|---------------------------|---|--|---|---|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$   | 58-1                      | 59-1  | 60-1   | 61-1  | 62-1  |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | 58-2                      | 59-2  | 60-2   | 61-2  | 62-2  |
| $-\text{COCH}_3$   | —                         | 59-3  | 60-3   | 61-3  | —   |
| $-\text{COCF}_3$   | —                         | 59-4  | 60-4   | 61-4  | —   |
| $-\text{CHO}$  | —                         | 59-5  | 60-5   | 61-5  | —   |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | —                         | 59-6  | 60-6   | 61-6  | —   |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 58-3                      | 59-7  | 60-7   | 61-7  | 62-3  |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | 58-4                      | 59-8  | 60-8   | 61-8  | —   |
|  | 58-5                      | 59-9  | 60-9   | 61-9  | 62-4  |
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 58-6                      | 59-10   | 60-10  | 61-10   | 62-5  |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$   | 58-7                      | 59-11   | 60-11  | 61-11   | 62-6  |
| $-\text{COCONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$  | 58-8                      | 59-12   | 60-12  | 61-12   | 62-7  |



| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$ | $-\text{COCCl}_3$ | $-\text{COC}_2\text{F}_4\text{H}$ | $-\text{CHO}$ | $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$ |
|---|-------------------|-----------------------------------|---------------|------------------------------|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$              | 63-1              | 64-1                              | 65-1          | 66-1                         |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3$            | 63-2              | 64-2                              | 65-2          | 66-2                         |
| $-\text{COCF}_3$                                    | 63-3              | 64-3                              | 65-3          | 66-3                         |
| $-\text{CHO}$                                       | 63-4              | 64-4                              | 65-4          | 66-4                         |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$                           | 63-5              | 64-5                              | 65-5          | 66-5                         |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$                           | 63-6              | 64-6                              | 65-6          | 66-6                         |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$                        | 63-7              | 64-7                              | 65-7          | 66-7                         |

【0162】

\* \* 【化64】



| $\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{X} \end{array}$ | $-\text{COCF}_3$ | $-\text{CHO}$ | $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$ | $\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CN} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ |
|---|------------------|---------------|------------------------------|--|--|--|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$                          | 67-1             | 67-2          | -                            | 67-4   | 67-6   | -  |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$                        | -                | -             | 67-3                         | -  | -  | -  |
| $-\text{COCH}_3$                                    | -                | -             | -                            | -  | -  | 67-5   |

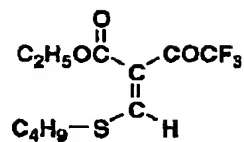
【0163】

【化65】

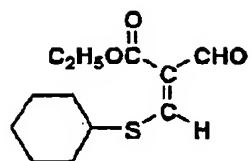
115

116

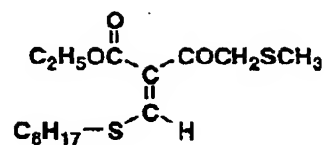
68-1



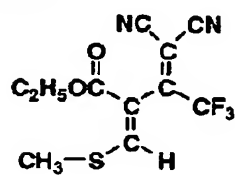
68-2



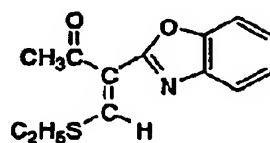
68-3



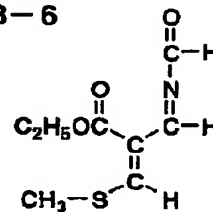
68-4



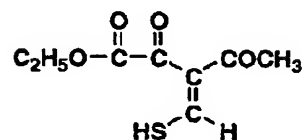
68-5



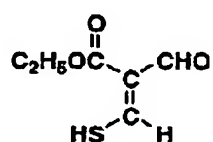
68-6



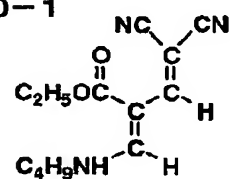
69-1



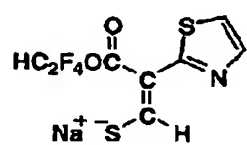
69-2



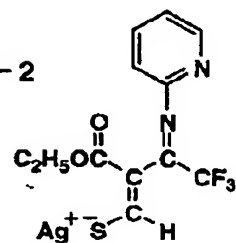
70-1



71-1

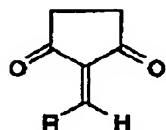


71-2



【0164】

\* \* 【化66】

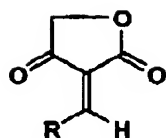


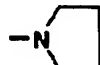
R :    -OH        72-1  
          -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>    72-4  
          -SCH<sub>3</sub>    72-7

【0165】

【化67】

117



|    |  |       |
|----|--|-------|
| R: | —OH  | 72-2  |
|    | —O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>  | 72-3  |
|    | —OCH <sub>3</sub>  | 72-5  |
|    | —O <sup>-</sup> Ag <sup>+</sup>  | 72-6  |
|    | —SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 72-8  |
|    | —S <sup>-</sup> K <sup>+</sup>   | 72-9  |
|    | —Cl  | 72-11 |
|    | —N  | 72-10 |

【0166】本発明には、硬調化促進剤を含有していることが好ましく、これらの化合物として以下に示されるものが挙げられる。

【0167】本発明における好ましい硬調化促進剤としては、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4 (3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2, 4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 4-ジ

118

メルカプトピリミジン、3-メルカプト-4, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾールおよび2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド（例えば、（N, N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN, N-（ジメチルアミノメチル）-ナフタレン-2, 3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N, N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-トリプロモメチルスルホニル-（ベンゾチアゾール））；ならびに3-エチル-5 [（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン）-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジンおよび2, 3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム（III）酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム（III）酸カリウムなど；無機過酸化化合物および過酸化水素；1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン、8-メチル-1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオンおよび6-ニトロ-1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオンなどのベンズオキサジン-2, 4-ジオン；ピリミジンおよび不斉トリアジン（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン、および1, 4-ジ（o-クロロフェニル）-3, 6-ジメルカプト-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）などを挙げるができる。

【0168】また、本発明の熱現像感光材料には、米国

特許第5, 545, 505号に記載のヒドロキシルアミン化合物、アルカノールアミン化合物やフタル酸アンモニウム化合物、米国特許第5, 545, 507号に記載のヒドロキサム酸化合物、米国特許第5, 558, 983号に記載のN-アシルヒドラジン化合物、米国特許第5, 545, 515号に記載のアクリロニトリロ化合物、米国特許第5, 937, 449号に記載のベンズヒドロールやジフェニルフォスフィンやジアルキルピペリジンやアルキルβ-ケトエステルなどの水素原子ドナー化合物、などの硬調化剤を添加することも好ましい。

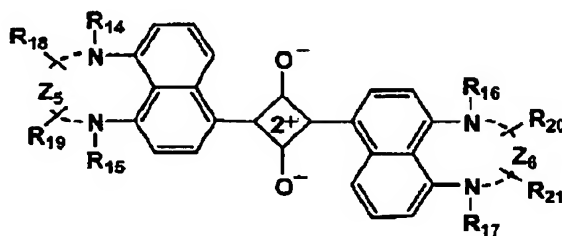
【0169】ヒドラジン誘導体及びその他の硬調化剤の添加層は、ハロゲン化銀乳剤を含む感光層及び／又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は様々ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ モル～ $10^{-1}$ モル程度、特に $10^{-5}$ モル～ $10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。

【0170】本発明に係る熱現像感光材料においては、感光性層と支持体間及び／または感光性層と反対側に染料含有層を有することができる。本発明においては、染料含有層を感光性層と反対側に塗設することが好ましい。

【0171】該染料層に含有せしめる染料は、露光光源波長に吸収を持つことが必要であるが、その吸収波長、化学構造は任意である。特に、近赤外レーザーを光源に用いたレーザーイメージャーやレーザーセッターによる露光においては、該染料層の透過吸収スペクトルとして600nm～830nmの間に吸収極大を有し、かつ780nmにおける透過濃度が0.1～1.8、より好ましくは0.2～1.5であることが好ましい。

【0172】600nm～850nmに吸収極大を有する物質としては、好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。このような吸収極大を有する物質は、有機化合物及び／又は無機化合物を使用することができ、有機化合物としては、例えば600～850nmの波長域の中に吸収のある色素や染料を挙\*

#### 一般式(2)



【0177】式中、Z<sub>5</sub>及びZ<sub>6</sub>は各々含窒素6員環又は7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R<sub>14</sub>～R<sub>21</sub>は各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R<sub>14</sub>とR<sub>15</sub>、

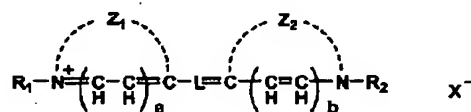
\*げることができ、具体的には、シアニン色素、ローダシアニン色素、オキソノール色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、トリカルボシアニン色素、テトラカルボシアニン色素、ペンタカルボシアニン色素、スチリル色素、ピリリウム染料、フタロシアニン染料、スクアリリウム染料、含金染料等が挙げられ、又、無機化合物としてはグラファイト、カーボンブラック、四三酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化銅、チタンブラック等が挙げられる。例えば、Chem. Rev. 92, 1197 (1992)等記載の化合物、特開平7-13295号、米国特許第5, 380, 635号に記載の化合物、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物が挙げられる。

【0173】本発明において、バックコート層に染料含有層を設ける場合の染料としては、下記一般式(1a)、(2)、(3)、(4)で表されるものが好ましい。

【0174】

【化68】

一般式(1a)



【0175】式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は各々縮合環を形成してもよい5又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は各々アルキル基、アルケニル基又はアラルキル基を表し、Lは5、7又は9個のメチン基が共役二重結合により連結されて生じる連結基を表し、a及びbは各々0又は1を表し、X<sup>-</sup>はアニオンを表す。

【0176】

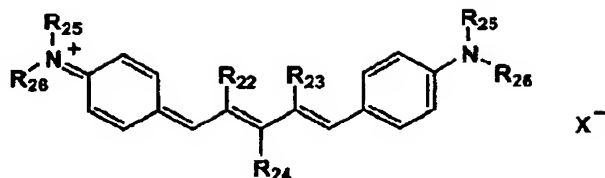
【化69】

R<sub>16</sub>とR<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>とR<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>とR<sub>21</sub>、R<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>、R<sub>19</sub>とR<sub>20</sub>とで5又は6員環を形成してもよい。

【0178】

【化70】

121  
一般式(3)



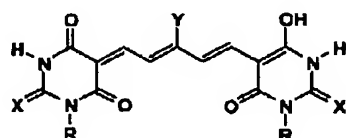
【0179】式中、 $R_{22}$  及び  $R_{23}$  は各々水素原子、アルキル基、アリール基又は互いに連結して環を構成する基を表す。 $R_{24}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリー

ルアミノ基を表す。 $R_{25}$  及び  $R_{26}$  は各々水素原子又はアルキル基を表し、 $X^-$  はアニオンを表す。

【0180】

【化71】

一般式(4)



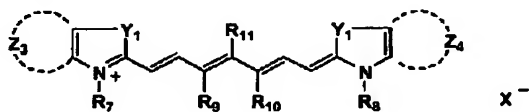
【0181】式中、 $R$  はアリール基を表し、 $X$  はカルコゲン原子を表し、 $Y$  はアルキル基を表す。

【0182】一般式(1a)で表される化合物において、好ましい構造は一般式(1b)で表される。

【0183】

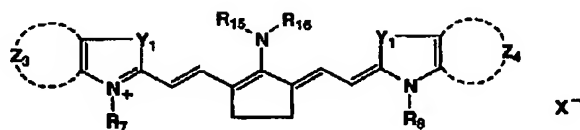
【化72】

一般式(1b)



【0184】式中、 $Y_1$  は硫黄原子又は  $-C(R_3)(R_4)-$  基を表す。

一般式(1c)



【0187】式中、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、他は一般式(1b)と同義である。

【0188】以下に、一般式(1a)で表される化合物

20※ ( $R_3$  及び  $R_4$  は各々水素原子又はアルキル基を表す)を表し、 $Z_3$  及び  $Z_4$  は各々ベンゾ又はナフト縮合環を形成するのに必要な原子群を表し、 $R_7$  及び  $R_8$  は水素原子又はお互いに連結して5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表し、 $R_9$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $NR_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $SR_{14}$  又は  $OR_{14}$  ( $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  は各々アルキル基又はアリール基を表し、 $R_{10}$  と  $R_{11}$  は互いに連結して5又は6員環を形成してもよい)を表す。

【0185】更に好ましくは一般式(1c)で表される。

【0186】

【化73】

の好ましい具体例を示す。

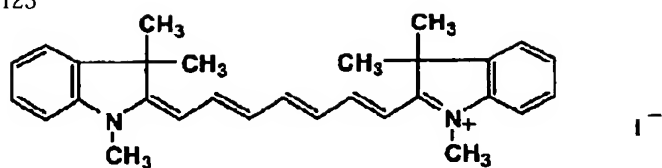
【0189】

【化74】

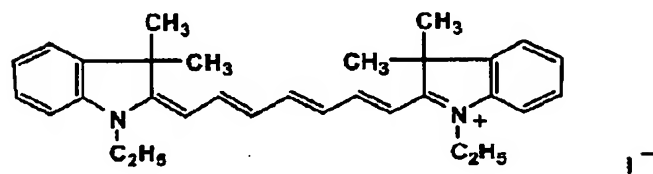
123

124

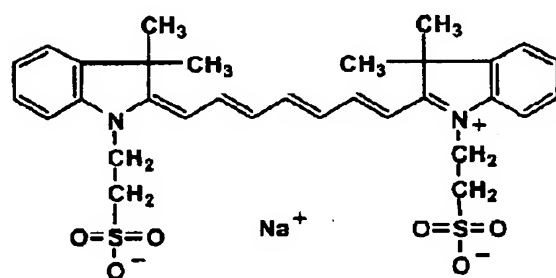
D1-1



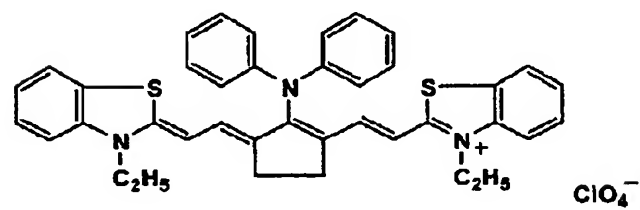
D1-2



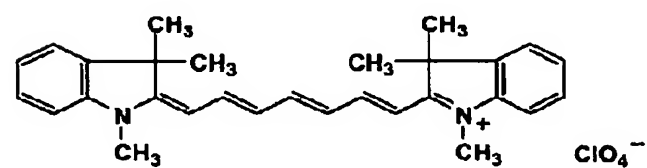
D1-3



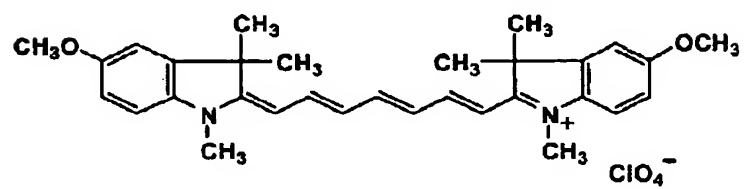
D1-4



D1-5

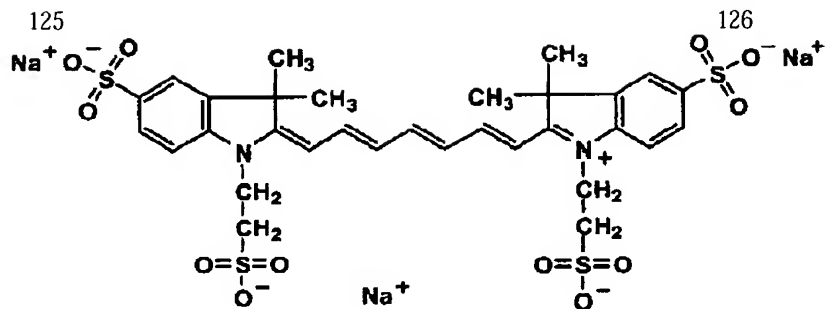


D1-6

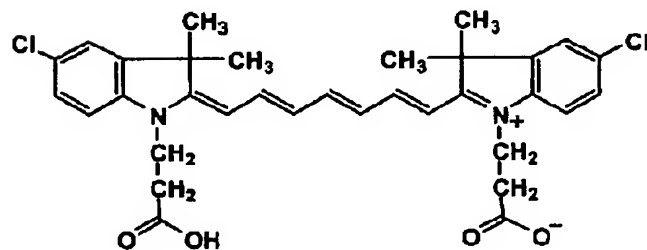




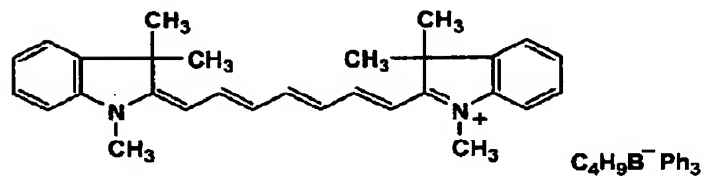
D1-7



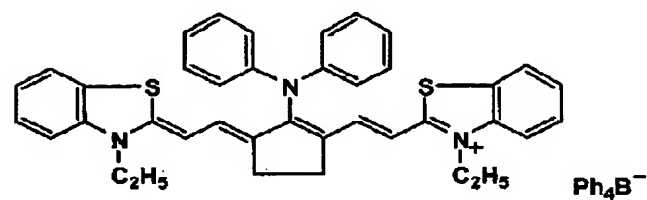
D1-8



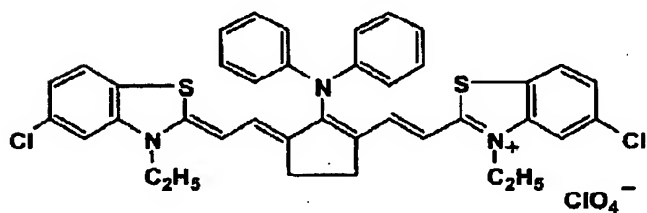
D1-9



D1-10



D1-11



【0191】これらの他に、特開平8-278595号に記載の化合物群（化合物1～54）も好ましく使用できる。

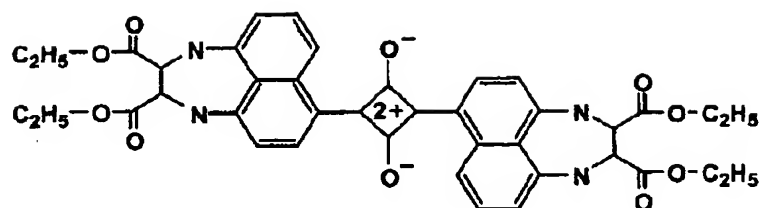
【0192】一般式（2）で表される化合物として好ま

しいものは、特表平9-509503号に記載の化合物群の他、下記の化合物が挙げられる。

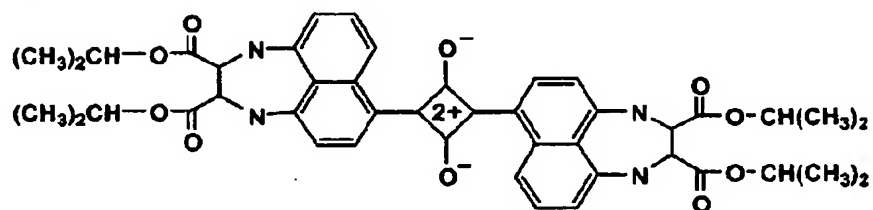
【0193】

【化76】

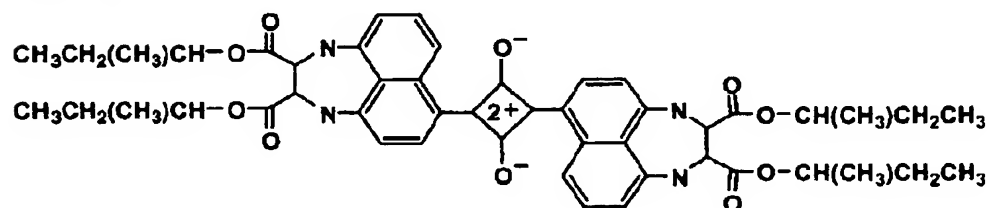
D2-1



D2-2

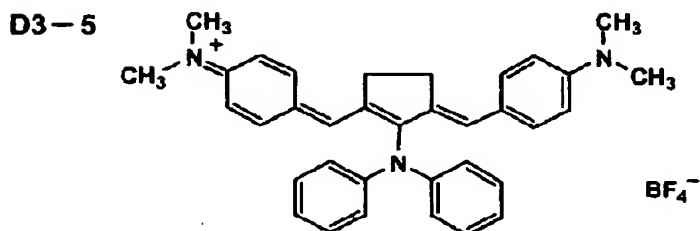
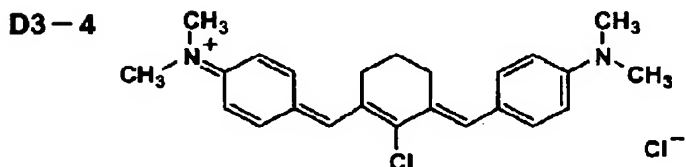
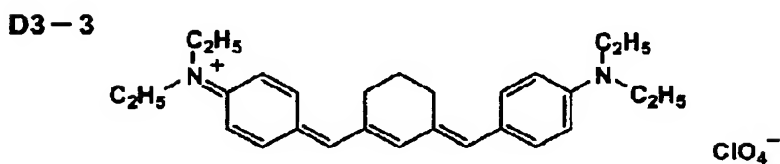
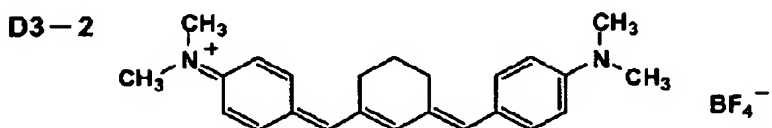
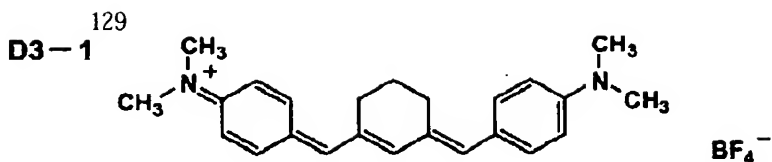


D2-3



【0194】一般式(3)で表される好ましい化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0195】  
【化77】



【0196】一般式(4)においては、YとRは各々イオン化しうるプロトンをも有する基又はその塩を持たないことが好ましい。又、Xが酸素原子であることが好ましい。更に好ましくは、Rが無置換或いは一置換のアリール基で、Yが炭素数1～4のアルキル基であることである。特にYがメチル基又はエチル基であることが好ましい。具体例としては、特開平7-102179号に記載の化合物群が挙げられる。

【0197】本発明の熱現像材料は、酸化剤を含有するのが好ましい。本発明に用いられる酸化剤は、保存時のカブリを低減するものならばどのような酸化剤であって

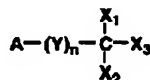
もよい。このような酸化剤としては、好ましくは例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5,340,712号、同5,369,000号、同5,464,737号、同3,874,946号、同4,756,999号、同5,340,712号、欧州特許第605981A1号、同622666A

1号、同631176A1号、特公昭54-165号、特開平7-2781号、米国特許第4,180,665号および同4,442,202号に記載されている化合物等を用いることができるが、好ましくは下記一般式(1)で表されるポリハロゲン化合物である。

【0198】

【化78】

一般式(1)



【0199】式中、Aは脂肪族基、芳香族または複素環基を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子、または電子吸引基を表し、同一でも異なっても良い。Yは2価の連結基を表す。nは0又は1を表す。

【0200】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>で表される電子吸引性基として好ましくは、σp値が0.01以上の置換基であり、より好ましくは0.1以上の置換基である。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。

【0201】電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子(σp値:0.06)、塩素原子(σp値:0.23)、臭素原子(σp値:0.23)、ヨウ素原子(σp値:0.18))、トリハロメチル基(トリプロモメチル(σp値:0.29)、トリクロロメチル(σp値:0.33)、トリフルオロメチル(σp値:0.54))、シアノ基(σp値:0.66)、ニトロ基(σp値:0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σp値:0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σp値:0.50)、ベンゾイル(σp値:0.43))、アルキニル基(例えば、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(σp値:0.09))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(σp値:0.45)、フェノキシカルボニル(σp値:0.45))、カルバモイル基(σp値:0.36)、スルファモイル基(σp値:0.57)などが挙げられる。

【0202】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子(フッ素原子(σp値:0.06)、塩素原子(σp値:0.23)、臭素原子(σp値:0.23)、ヨウ素原子(σp値:0.18))、トリハロメチル基(トリプロモメチル(σp値:0.29)、トリクロロメチル(σp値:0.33)、トリフルオロメチル(σp値:0.54))、シアノ基(σp値:0.66)、ニトロ基(σp値:0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環ス

ルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σp値:0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σp値:0.50)、ベンゾイル(σp値:0.43))、アルキニル基(例えば、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(σp値:0.09))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(σp値:0.45)、フェノキシカルボニル(σp値:0.45))、カルバモイル基(σp値:0.36)、スルファモイル基(σp値:0.57)などである。特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0203】Yは2価の連結基を表し、具体的には-SO<sub>2</sub>-, -SO-, -CO-, -N(R<sub>11</sub>)-SO<sub>2</sub>-, -N(R<sub>11</sub>)-CO-, -N(R<sub>11</sub>)-COO-, -COO-, -OCO-, -OOCO-, -SCO-, -SCOO-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-、アルキレン、アリーレン、2価のヘテロ環およびこれらの任意の組み合わせで形成される2価の連結基を表す。R<sub>11</sub>は水素原子またはアルキル基を表すが好ましくは水素原子である。Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は水素原子もしくは電子吸引性基を表すが同時に水素原子であることはない。電子吸引性基として好ましくは、ハメットの置換基定数σp値が0.01以上の置換基であり、より好ましくは0.1以上の置換基である。Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>の電子吸引性基として好ましいものは前記X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>と同じである。

【0204】Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>として好ましくはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは、臭素原子である。Yとして好ましくは-SO<sub>2</sub>-, -SO-, -CO-を表し、より好ましくは-SO<sub>2</sub>-を表す。nは好ましくは1である。

【0205】Aで表される脂肪族基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20、更に好ましくは1~12であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20、更に好ましくは2~12であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20、更に好ましくは2~12であり、例えばプロパルギル、3-ペンテニル等が挙げられる。))であり、置換基を有していてもよい。置換基としては例えばカルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、オキシカルボニルアミノ基又はウレイド基など

10

20

30

40

50

がある。脂肪族炭化水素基として好ましくはアルキル基であり、より好ましくは鎖状アルキル基である。Aで表される芳香族基として好ましくはアリール基であり、アリール基としては、好ましくは炭素数6～30の単環または二環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル等）であり、より好ましくは炭素数6～20のフェニル基、更に好ましくは6～12のフェニル基である。アリール基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばカルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、オキシカルボニルアミノ基又はウレイド基などがある。Aで表されるヘテロ環基は、N、O又はS原子の少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0206】Aで表されるヘテロ環基として好ましくは、5ないし6員の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子を含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくは窒素原子を1ないし2原子含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフエン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾールなどが挙げられる。ヘ

10

20

30

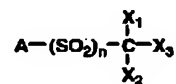
ル、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニンであり、より好ましくはトリアジン、キノリン、チアジアゾール、ベンズチアゾール、オキサジアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、チアジアゾール、オキサジアゾールである。Aとして好ましくは芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0207】上記ポリハロゲン化合物のうち、一般式（I-a）で表される化合物がより好ましく用いられる。

【0208】

【化79】

一般式(I-a)



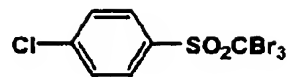
【0209】式中、A、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、nは一般式（I）におけるものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0210】以下に本発明に用いられるポリハロゲン化合物の具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

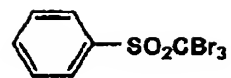
【0211】

【化80】

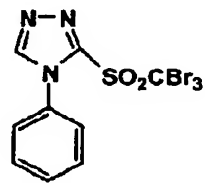
PH-1 135



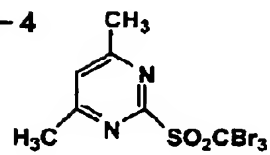
PH-2



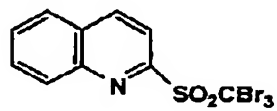
PH-3



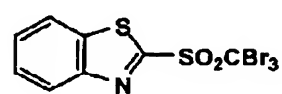
PH-4



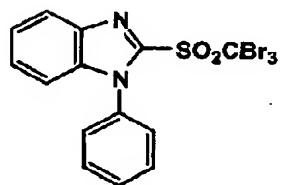
PH-5



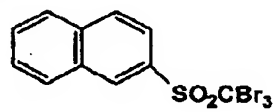
PH-6



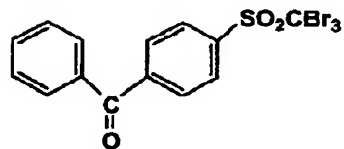
PH-7



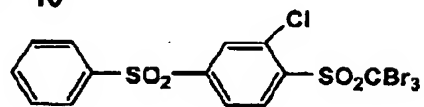
PH-8



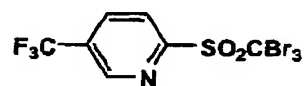
PH-9



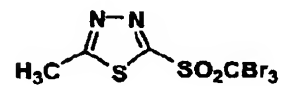
PH-10



PH-11

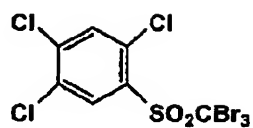


PH-12

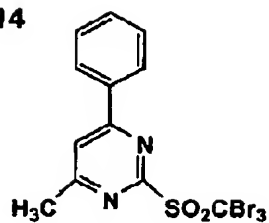


【0212】

【化81】

137  
PH-13

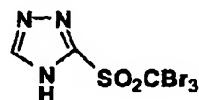
PH-14



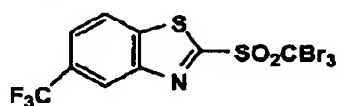
PH-15



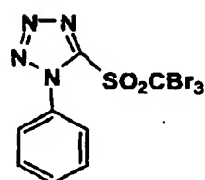
PH-16



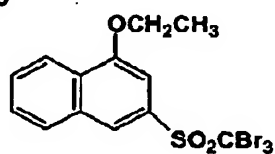
PH-17



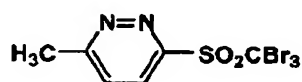
PH-18



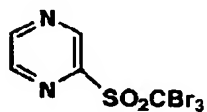
PH-19



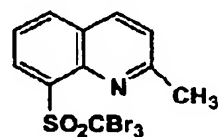
PH-20



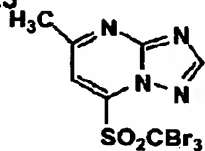
PH-21



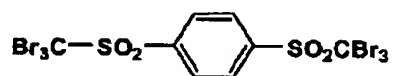
PH-22

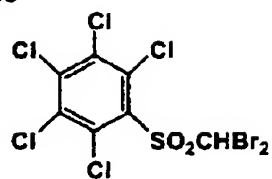


PH-23

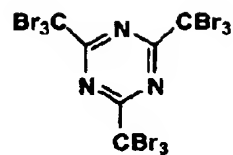


PH-24

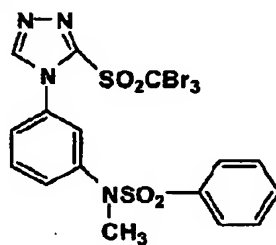


139  
PH-25

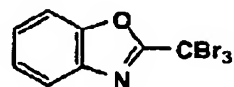
PH-26



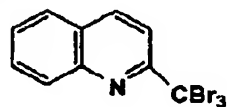
PH-27



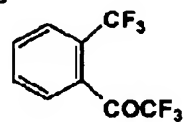
PH-28



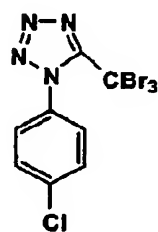
PH-29



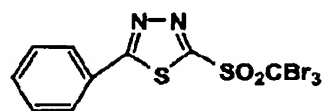
PH-30



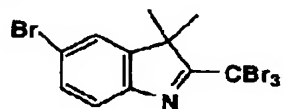
PH-31



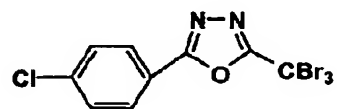
PH-32



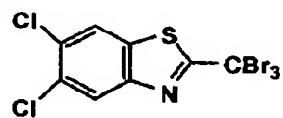
PH-33



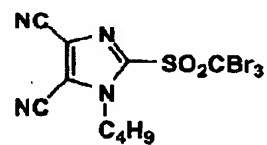
PH-34



PH-35

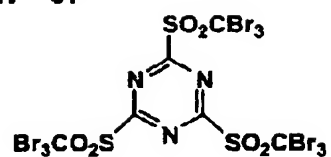


PH-36

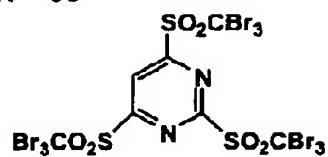




<sup>141</sup>  
PH-37

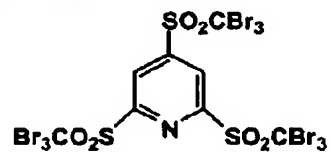


PH-38

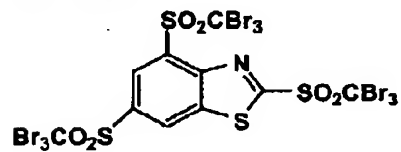


142

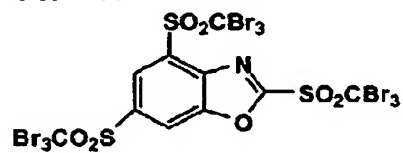
PH-39



PH-40



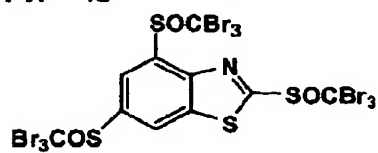
PH-41



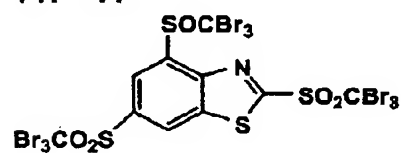
PH-42



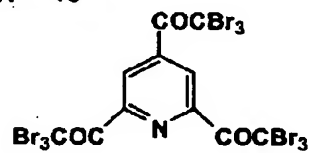
PH-43



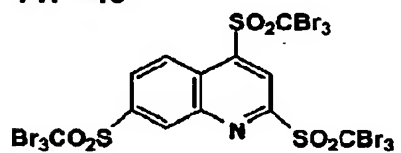
PH-44

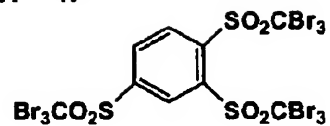


PH-45

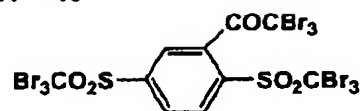


PH-46



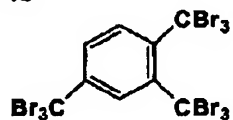
143  
PH-47

PH-48

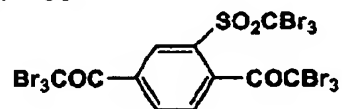


144

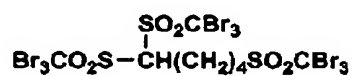
PH-49



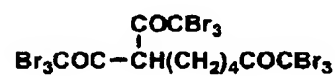
PH-50



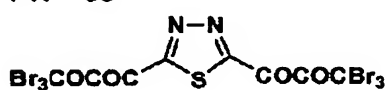
PH-51



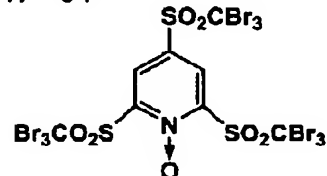
PH-52



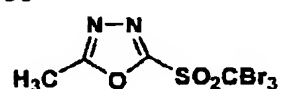
PH-53



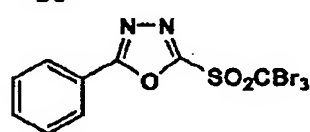
PH-54



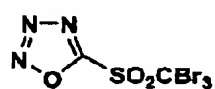
PH-55



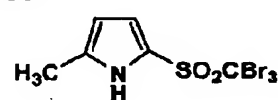
PH-56



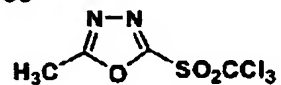
PH-57



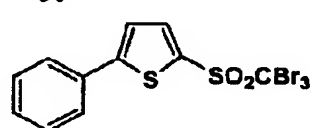
PH-58

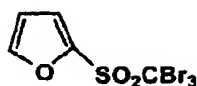


PH-59

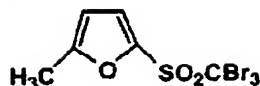


PH-60

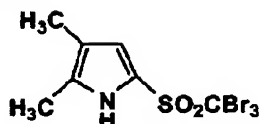


145  
PH-61

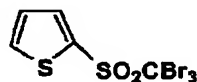
PH-62



PH-63



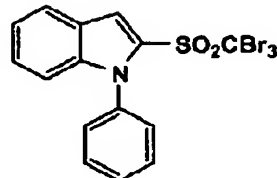
PH-64



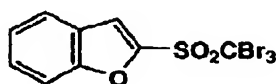
PH-65



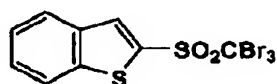
PH-66



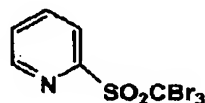
PH-67



PH-68



PH-69



【0217】本発明において、酸化剤は $10\text{ mg/m}^2$ ～ $3\text{ g/m}^2$ 含有することが好ましく、 $50\text{ mg/m}^2$ ～ $1\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0218】本発明において、酸化剤は溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよく、特に感光性層中に固体微粒子分散されていることが好ましい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。分散の際に分散剤を用いてもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加剤と混合した溶液として添加してもよい。

【0219】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチ

レート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも疎水性でもよいが、本発明においては、熱現像後のカプリを低減させるために、疎水性透明バインダーを使用することが好ましい。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。その中でもポリビニルブチラール、セルロース

アセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好ましく用いられる。

【0220】感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光層の外側に非感光層を有することができる。これらの非感光層に用いられるバインダーは感光層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0221】本発明においては、熱現像の速度を速めるために感光性層のバインダー量が  $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であることが好ましい。さらに好ましくは  $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$  である。  $1.5 \text{ g/m}^2$  未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0222】本発明においては、感光性層側にマツト剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の全バインダーに対し、重量比で  $0.5 \sim 30\%$  含有することが好ましい。また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマツト剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、重量比で  $0.5 \sim 40\%$  含有することが好ましい。

【0223】マツト剤の形状は、定形、不定形どちらも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

【0224】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光層と同じ側にフィルター染料層および／又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成しても良いし、感光層に染料又は顔料を含ませても良い。

【0225】これらの非感光性層には前記のバインダーやマツト剤を含有することが好ましく、さらにポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有してもよい。

【0226】また、本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤が用いられる。その中でもフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。

【0227】感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。

【0228】本発明に用いられる好適な色調剤の例は Research Disclosure 第17029号に開示されている。

【0229】本発明の熱現像材料には現像を抑制あるい

は促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0230】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。

【0231】各種の添加剤は感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は Research Disclosure Item 17029 (1978年6月p. 9~15) に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0232】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート）であることが好ましい。

【0233】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック（以下SPSと略す）の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  程度、好ましくは  $70 \sim 180 \mu\text{m}$  である。

【0234】また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より  $30^\circ\text{C}$  以上高い温度で、好ましくは  $35^\circ\text{C}$  以上高い温度で、更に好ましくは  $40^\circ\text{C}$  以上高い温度で加熱することがよい。但し、支持体の融点を超えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0235】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックング層、感光層と下引の間の層などである。

【0236】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0237】実施例1

（下引済みPET支持体の作製）市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ  $100 \mu\text{m}$  のPETフィルムの両面に  $8 \text{ w/m}^2$  ・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚  $0.8 \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とし、また反対側の面に下記帯電防止加工した下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚  $0.8 \mu\text{m}$

になるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層B-1とした。  
\* 【0238】

《下引塗布液a-1》

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| ブチルアクリレート (30重量%)         |       |
| t-ブチルアクリレート (20重量%)       |       |
| スチレン (25重量%)              |       |
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート (25重量%)  |       |
| の共重合体ラテックス液 (固形分30%)      | 270g  |
| (C-1)                     | 0.6g  |
| ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) | 0.8g  |
| ポリスチレン微粒子 (平均粒径3 μm)      | 0.05g |
| コロイダルシリカ (平均粒径90 μm)      | 0.1g  |
| 水で1リットルに仕上げる。             |       |

【0239】

《下引塗布液b-1》

|  |                           |
|--|---------------------------|
| SnO <sub>2</sub> /Sb (9/1 重量比、平均粒径0.18 μm) |                           |
|  | 200mg/m <sup>2</sup> になる量 |
| ブチルアクリレート (30重量%)                          |                           |
| スチレン (20重量%)                               |                           |
| グリシジルアクリレート (40重量%)                        |                           |
| の共重合体ラテックス液 (固形分30%)                       | 270g                      |
| (C-1)                                      | 0.6g                      |
| ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)                  | 0.8g                      |
| 水で1リットルに仕上げる。                              |                           |

【0240】引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、8w/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1 μmになる様に下引層A-2として、下引層B※  
※-1の上には下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8 μmになる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。  
【0241】

《下引上層塗布液a-2》

|                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| ゼラチン             | 0.4g/m <sup>2</sup> になる重量 |
| (C-1)            | 0.2g                      |
| (C-2)            | 0.2g                      |
| (C-3)            | 0.1g                      |
| シリカ粒子 (平均粒径3 μm) | 0.1g                      |
| 水で1リットルに仕上げる。    |                           |

【0242】

《下引上層塗布液b-2》

|                            |      |
|----------------------------|------|
| (C-4)                      | 60g  |
| (C-5)を成分とするラテックス液 (固形分20%) | 80g  |
| 硫酸アンモニウム                   | 0.5g |
| (C-6)                      | 12g  |
| ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)   | 6g   |
| 水で1リットルに仕上げる。              |      |

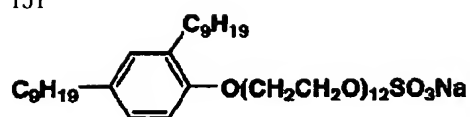
【0243】

【化86】

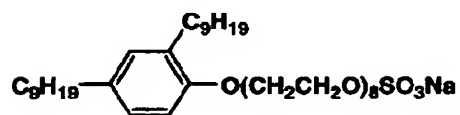
151

152

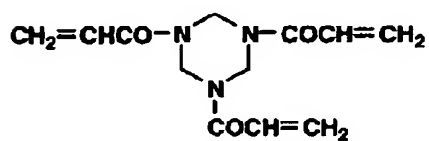
(C-1)



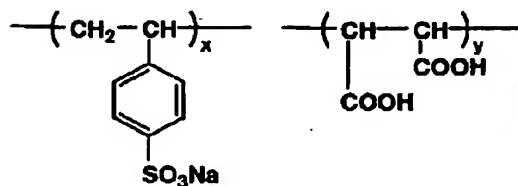
(C-2)



(C-3)



(C-4)

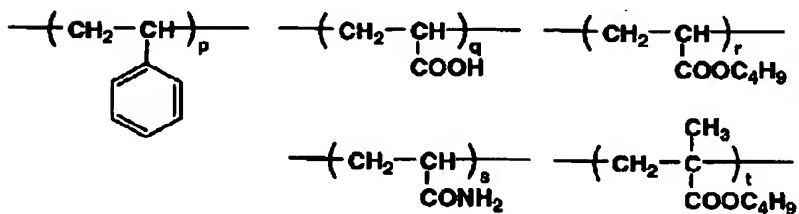


$$\overline{M}_n = 5000$$

( $\overline{M}_n$ は数平均分子量)

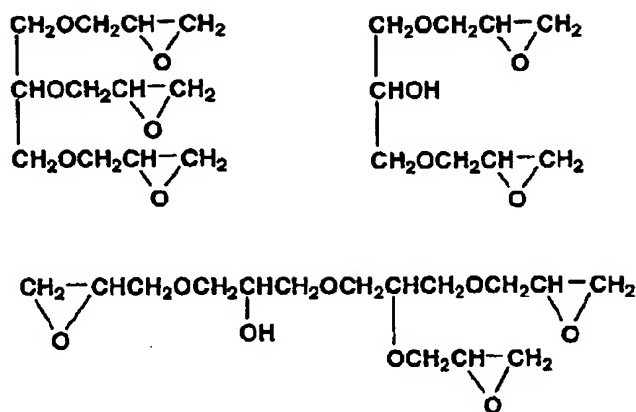
$x:y=75:25$ (重量比)

(C-5)



$p:q:r:s:t=40:5:10:5:40$ (重量比)

## (C-6)



## の 3 種の混合物

【0245】(支持体の熱処理) 上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。

【0246】(ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(60/38/2)のモル比の塩化ナトリウムと臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び[Ir(NO)Cl<sub>3</sub>]塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを8、pAg6.5に調整することで還元増感を行い平均粒子サイズ0.06μm、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。このハロゲン化銀乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理を行いハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0247】(ベヘン酸Na溶液の調製) 945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得

20\*た。

【0248】(ベヘン酸銀とハロゲン化銀乳剤Aのプレフォーム乳剤の調製) 上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液を表1の有機酸の量になるよう7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0249】(感光性乳剤の調製) できあがったプレフォーム乳剤を分割し、それにポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチルエチルケトン溶液(17wt%)544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、0.5mmサイズZrO<sub>2</sub>のビーズミルを用いたメディア分散機で4000psiで30℃、10分間の分散を行った。

【0250】前記支持体上に以下の各層を両面同時塗布し、試料101~121を作製した。尚、乾燥は60℃、15分間で行った。

【0251】(バック面側塗布) バッキング層：前記支持体のB-2層の上に以下の組成の液を乾燥膜厚で2.5μmになる様に塗布した。

【0252】

|   |       |
|---|-------|
| セルロースアセテートブチレート   | 90g   |
| 染料(D2-1)  | 0.42g |
| 染料(D3-5)  | 0.42g |
| マット剤：単分散度15%平均粒子サイズ8μm単分散シリカ  | 5.4g  |
| C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> | 3g    |

155

 $C_9F_{19}-C_6H_4-SO_3Na$ 

メチルエチルケトン

(感光層面側塗布)

感光層下層：支持体のA-2層の上に以下の組成の液を \* 【0253】

乾燥膜厚1.5  $\mu m$ になる様に塗布した。 \*

ブチラール樹脂(積水化成BM1)

メチルエチルケトン

感光層1：感光層下層の上に以下の組成の液を塗布銀量 ※ 【0254】

が1.6 g/ $m^2$ になる様に塗布した。 ※

プレフォーム乳剤

増感色素(0.1%メタノール溶液)

ピリジニウムプロミドペルプロミド(6%メタノール溶液)

臭化カルシウム(0.1%メタノール溶液)

現像剤A-3(10%メタノール溶液)

2-4-クロロベンゾイル安息香酸(12%メタノール溶液)

2-メルカプトベンズイミダゾール(1%メタノール溶液)

トリプロモメチルスルホキノリン(5%メタノール溶液)

硬調化剤 表1に記載

0.1 mol/Ag 1 mol

(複数種の場合は、合計量)

フタラジン

4-メチルフタル酸

テトラクロロフタル酸

平均粒径3  $\mu m$ の炭酸カルシウム

A-4(20%メタノール溶液)

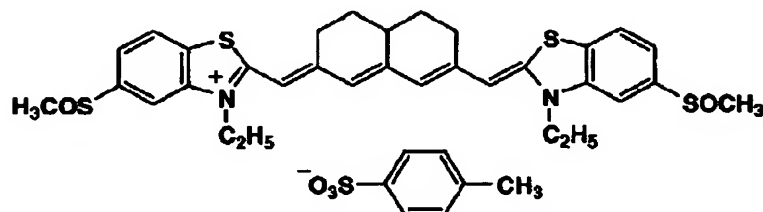
イソシアネート化合物(モーベイ社製、Desmodur N3300)

0.5 g

【0255】

★★【化88】

増感色素



【0256】保護層：以下の組成の液を感光層とバッキ ☆を行った。

ング層の上にそれぞれ乾燥膜厚2  $\mu m$ になる様同時塗布 ☆ 【0257】

アセトン

メチルエチルケトン

セルロースアセテートブチレート

マツト剤：単分散度10%平均粒子サイズ4  $\mu m$ 単分散シリカ

0.005 g

 $CH_2=CHSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2SO_2CH=CH_2$  0.35 gフッ素系界面活性剤  $C_{12}F_{25}(CH_2CH_2O)_{10}C_{12}F_{25}$  0.01 g $C_8F_{17}-C_6H_4-SO_3Na$ 

0.01 g

《露光及び現像処理》以上により作製した各試料を、780 nmの半導体レーザーを搭載したイメージセッター機であるサイテックス社製Dolev 2dryを用いて300線で5%刻みで露光量変化させるように網点を

露光し、120℃で25秒の熱現像を行った。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

50 【0258】《硬調化の評価》試料を露光、熱現像し、



5%の網点を100倍のルーペで網点画質を目視で観察した。全くフリンジのないものを5とし、フリンジが出て来るにつれランクを落としていった。3ランク未満は実用に耐えない。結果を表1に示す。

【0259】《熱現像ムラの評価》試料を発色濃度が1.0になるよう露光、熱現像し、目視にて現像ムラを評価した。全くムラのないものを5とし、ムラが発生す\*

\*るにしたがってランクを落としていった。3ランク未満は実用に耐えない。結果を表1に示す。

【0260】《熱現像カブリの評価》上記同様に露光、熱現像して未露光部のカブリ値をX-rite濃度計にて濃度測定した。結果を表1に示す。

【0261】

【表1】

| 試料No. | 硬調化剤種類               | 有機酸量<br>(mol%) | 硬調化ランク | 熱現像ムラランク | カブリ値 | 発明か否か |
|-------|----------------------|----------------|--------|----------|------|-------|
| 101   | H-1-1                | 0              | 4      | 2        | 0.40 | 比較    |
| 102   | H-1-1                | 10             | 5      | 2        | 0.35 | 比較    |
| 103   | H-1-1                | 30             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 104   | H-1-1                | 60             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 105   | H-1-1                | 100            | 4      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 106   | H-1-1                | 250            | 1      | 5        | 0.18 | 比較    |
| 107   | H-1-5                | 40             | 4      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 108   | H-1-8                | 35             | 4      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 109   | H-2-5                | 0              | 5      | 2        | 0.35 | 比較    |
| 110   | H-2-5                | 40             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 111   | H-3-1                | 30             | 5      | 4        | 0.20 | 本発明   |
| 112   | H-3-1                | 60             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 113   | G-1-1                | 50             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 114   | G-2-1                | 40             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 115   | G-4-6                | 40             | 5      | 5        | 0.19 | 本発明   |
| 116   | G-57-7               | 40             | 5      | 5        | 0.20 | 本発明   |
| 117   | G-57-7               | 35             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 118   | H-1-1とG-1-1を1:1      | 35             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 119   | H-1-1とG-1-1を1:9      | 40             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 120   | H-2-5とG-2-1を1:4      | 35             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 121   | H-2-5とG-2-1を0.5:99.5 | 35             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |

注意：硬調化剤が2種のものは、総モル数を同じにして記載の比率を添加した。

【0262】表1の結果から明らかなように、本発明に係る条件を満たすことにより、硬調な画像を得ると同時に、熱現像ムラ及びカブリが抑えられていることがわかる。

#### 【0263】実施例2

以下に示す感光層1及びバック層の作製方法を除いては、実施例1と同様にして試料201~210を作製した。

【0264】(感光層1の作製) 実施例1で作製したプレフォーム乳剤を分割し、それにポリビニルアルコール15g(10%水溶液)を徐々に添加して混合した後、0.5mmサイズZrO<sub>2</sub>のビーズミルを用いたメディア分散機で4000psiで30℃、10分間の水溶媒系での分散を行った。

【0265】また、現像剤A-3、2-4-クロロベンゾイル安息香酸、フラタジン、4-メチルフタル酸、表2に記載の硬調化剤及びトリプロモメチルスルホキノリンのそれぞれ10%水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1%を加え、上記と同様な方法にて分散

し、固体分散液を得た。

【0266】以上、得られた各分散物にバインダーとしてラックスターDS205(大日本インキ(株)製)を50g加え、実施例1と同様の乾燥膜厚になる様塗布を行った。

【0267】(バック層の作製) 実施例1のバック層のうち、染料D2-1とD3-5に換えて、D1-10を1gに10%ポリビニルアルコール水溶液200gを加え、さらに1%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2gを加え、上記と同様な方法にて固体分散を行いバックコート層の780nmにおける吸収濃度が0.8になるように塗布した以外は同様にしてバック層を作製した。

【0268】以上により得られた試料201~210について、実施例1と同様な方法にて露光、熱現像を行い、硬調化評価、熱現像ムラ及びカブリの評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0269】

【表2】

| 試料<br>No. | 硬調化剤種類                | 有機酸量<br>(mol%) | 硬調化ランク | 熱現像ムラランク | カブリ値 | 発明か否か |
|-----------|-----------------------|----------------|--------|----------|------|-------|
| 201       | H-1-2                 | 0              | 4      | 2        | 0.40 | 比較    |
| 202       | H-1-2                 | 10             | 5      | 2        | 0.35 | 比較    |
| 203       | H-1-2                 | 30             | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 204       | H-1-2                 | 60             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 205       | H-1-2                 | 100            | 4      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 206       | H-1-2                 | 250            | 1      | 5        | 0.18 | 比較    |
| 207       | H-1-5とG-12-4を1:1      | 40             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 208       | H-1-5とG-12-4を9:1      | 40             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 209       | H-1-5とG-12-4を0.1:99.9 | 40             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 210       | H-1-5とG-12-4を99.9:0.1 | 40             | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |

【0270】表2の結果から明らかなように、本発明に係る条件を満たすことにより、硬調な画像を得ると同時に、熱現像ムラ及びカブリが抑えられていることがわかる。

【0271】実施例3

\* 実施例1及び実施例2で作製した各試料について、表3に示す迅速熱現像処理を行った。得られた結果を表3に示す。

【0272】

【表3】

| 試料<br>No. | 熱現像処理条件  | 硬調化ランク | 熱現像ムラランク | カブリ値 | 発明か否か |
|-----------|----------|--------|----------|------|-------|
| 101       | 125℃、10秒 | 3      | 2        | 0.50 | 比較    |
| 102       | 125℃、10秒 | 4      | 2        | 0.40 | 比較    |
| 103       | 125℃、10秒 | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 104       | 125℃、10秒 | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 118       | 125℃、10秒 | 5      | 5        | 0.17 | 本発明   |
| 209       | 130℃、8秒  | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |
| 210       | 130℃、8秒  | 5      | 5        | 0.18 | 本発明   |

【0273】表3から明らかなように、本発明に係る条件を満たす試料は、迅速熱現像処理で硬調な画像を得ると同時に、熱現像ムラ及び迅速処理下でのカブリ上昇が抑制されていることがわかる。

【0274】

【発明の効果】本発明によれば、硬調化剤を用いた熱現像感光材料の硬調化に優れ、熱現像ムラやカブリが抑えられ、かつ迅速熱現像処理においても硬調な画像を有することがわかる。